

Chambre d'ionisation liquide détecteur de photons γ pour l'imagerie TEP

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud
réalisée au CEA Saclay, IRFU/DPhP-DEDIP

École doctorale n°575 :
Physique et ingénierie - électrons, photons, sciences du vivant (EOBE)
Spécialité de doctorat : **Physique**

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 2 juillet 2019, par

Morgane Farradèche

Composition du Jury :

Dominique Yvon Ingénieur chercheur, CEA/IRFU/DPhP	Directeur de thèse
Achille Stocchi Professeur, Université Paris-Sud, CNRS/IN2P3/LAL	Président du jury
David Brasse Directeur de recherche, CNRS/IN2P3/IPHC	Rapporteur
Denis Dauvergne Directeur de recherche, CNRS/IN2P3/LPSC	Rapporteur
Christian Morel Professeur, Aix-Marseille Université, CNRS/IN2P3/CPPM	Examineur
Jean-Marc Fontbonne Ingénieur de recherche, CNRS/IN2P3/LPC	Examineur

Remerciements

Rédiger les remerciements, c'est un peu mettre un point final à l'éprouvante épreuve qu'est la rédaction du manuscrit de thèse. Et rédiger le manuscrit de thèse est également le point final des trois années de persévérance (pour ne pas dire acharnement) que sont les années de doctorat. Dis comme ça, on pourrait croire que la thèse est un travail harassant parfois proche de l'auto-mutilation. Que le lecteur ne se laisse pas abuser, la thèse est un travail harassant parfois proche de l'auto-mutilation, mais au delà de ça, c'est surtout une expérience extrêmement riche par la pratique de la recherche, mais surtout riche en expériences de vie et en rencontres. C'est pourquoi, avant de rentrer dans le vif de mon sujet de thèse, il y a un certain nombre de personnes que je souhaiterais remercier.

Je tiens tout d'abord à remercier chacun des membres de mon jury de thèse. Merci à Achille Stocchi qui a présidé ce jury. À David Brasse et à Denis Dauvergne pour m'avoir fait l'honneur de rédiger des rapports aussi gratifiants sur mon manuscrit. À Christian Morel et à Jean-Marc Fontbonne qui ont été examinateurs lors de la soutenance. Chacun d'entre eux a permis de mettre en valeur mes travaux de thèse grâce des commentaires à la fois justes et bienveillants. Merci également d'avoir transformé un épisode aussi anxiogène que la soutenance de thèse en un moment de plaisir de partager qui restera un excellent souvenir.

Je n'oublie bien sûr pas le dernier (ou plutôt le premier) membre de mon jury, Dominique Yvon, mon directeur de thèse. Pour m'avoir fait confiance, tout d'abord en acceptant d'encadrer ma thèse, mais surtout en me laissant autant d'autonomie au quotidien. À mes yeux, c'est grâce à cette confiance mutuelle qu'on a formé, je pense, une très bonne équipe ces trois dernières années. Je regretterai également nos discussions, alimentées par la culture générale incroyable de Dominique qui n'a cessé de m'impressionner au cours de ma thèse.

Un immense merci à l'ensemble de l'équipe CaLIPSO d'hier et d'aujourd'hui. Dans l'ordre alphabétique (comme ça personne ne pourra établir de corrélation entre l'ordre d'apparition et l'intensité de mes remerciements) : merci à Philippe Abbon, Marharyta Alokhina, Jean-Pierre Bard, Daniel Desforges, Megane Follin (bonne chance à toi!), Xavier Mancardi (ce fut un honneur d'être ton padawan), Jean-Philippe Mols, Olga Kochebina, Slava Sharry, Patrice Verrecchia. Et merci à Gérard Tausin qui apporte une petite touche de convivialité toulousaine au quotidien. Une mention toute particulière à Clotilde Canot, car la phrase *On ne réalise l'importance d'une personne qu'après l'avoir perdue* n'a jamais eu autant de sens que le jour où Clotilde a quitté notre cher bureau 10F (qui d'ailleurs restera toujours le meilleur bureau du bâtiment 141, bien que le bureau 41B et ses occupants aient été d'honnêtes concurrents).

Je remercie un peu plus formellement Anne-Isabelle Etievre à la direction de l'IRFU, ainsi que Gautier Hamel de Monchenault (DPhP) et Éric Delagnes (DEDIP) pour avoir accueilli ma thèse au sein de l'institut et de ces départements respectifs.

Je remercie les membres des équipes de l'Institut für Kernphysik et de l'European Institute for Molecular Imaging de l'Université de Münster pour nos nombreux échanges dans le cadre d'une collaboration enrichissante, parfois accompagnés d'une bière allemande et de mets dont les noms (à vrai dire surtout leur prononciation) resteront pour moi autant de mystères inaccessibles. Ein großes Dankeschön à Christian Weinheimer, Klaus Schäfers, Björn Gerke, Simon Peters et Volker Hannen.

Cette thèse ayant été l'occasion d'aborder de nombreux domaines de compétences, je remercie également Jean-Pierre Dognon, Vincent Dauvois et Denis Doizi pour l'expertise qu'ils ont apportée à ces travaux. Un grand merci en général à toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ma thèse ou qui ont simplement partagé mon quotidien ces trois dernières années. Je pense ici tout particulièrement à Patrick M. et à Caroline L.-H. pour votre amitié, votre bonne-humeur, c'est tout simplement un pur bonheur que de partager un bureau ou une aile du bâtiment 534 avec vous.

Mes derniers remerciements vont à toute ma famille et à mes amis qui m'ont soutenu et qui ont même (pour les plus curieux) assisté à la soutenance. Merci à ma sœur Audrey pour avoir gloussé avec moi chaque semaine à la gym suédoise et pour avoir eu l'extrême gentillesse de me proposer sa Brita pour purifier le triméthylbismuth. Merci à mes parents Marc et Nathalie pour m'avoir infailliblement soutenue dans chacune des directions que j'ai choisi d'emprunter dans la vie. J'ajoute également une pensée pour mes anciens colocataires, Anaïs, Adrien et Antoine, avec qui j'ai partagé les joies / les peines (rayez la mention inutile) de nos débuts de thèses. Et pour finir, un incommensurable merci à

mon nouveau colocataire, mon partenaire hors-norme, mon Tom †.

Beaucoup de monde à remercier et il en manque probablement (sauf Justine et Guillaume bien sûr, si jamais vous lisez un jour ces remerciements, je ne vous ai pas oubliés!). C'est l'illustration qu'une thèse, c'est un travail de collaboration et d'entraide qui va au-delà du conventionnel travail d'équipe. Et je pense que c'est ça que je garderai en tête plus tard en repensant à ma thèse (et pas au fait que ça a été un travail harassant proche de l'auto-mutilation). Je me dirai que je suis plutôt fière d'avoir fait, pendant un temps, partie de cette équipe pour en arriver finalement, après bien des aventures, à produire ce présent manuscrit.

†. Pour le confort du lecteur, je ne m'étendrai pas plus, bien que Tom mériterait à lui tout seul plusieurs pages de remerciements pour tout le soutien (à ce stade, on peut littéralement parler de contrefort) qu'il m'a apporté quotidiennement et sans relâche, et ce même lorsqu'il vivait à plus de 700 km de moi.

Table des matières

	Page
Remerciements	I
Table des matières	V
Liste des abréviations	IX
Introduction	1
1 Mécanismes de détection pour la Tomographie par Émission de Positrons	5
1 Interaction rayonnement-matière	6
1.1 Interaction des particules chargées	6
1.2 Interaction des photons	8
2 Scanner pour la tomographie par émission de positrons	12
2.1 La tomographie par émission de positrons	12
2.2 Performances d'un scanner	14
3 Technologies de détecteurs pour la TEP	19
3.1 Détecteurs à scintillation	20
3.2 Détecteurs à semi-conducteurs	21
3.3 Détecteurs gazeux	22
3.4 Détecteurs liquides	23
4 Le projet CaLIPSO pour l'imagerie TEP cérébrale	24
4.1 Le triméthylbismuth	24
4.2 Principe de détection	24

4.3	Dans le contexte de l'imagerie TEP cérébrale	27
	Bibliographie	28
2	Principe d'induction du signal dans une chambre d'ionisation liquide	31
1	Principe d'induction du signal	32
1.1	Chambre d'ionisation à plaques parallèles	33
1.2	Effet du piégeage des électrons	36
2	Modes de fonctionnement d'une chambre d'ionisation	38
2.1	Mode courant	39
2.2	Mode impulsionnel	39
3	Diffusion et recombinaison	41
3.1	Théorie de l'ionisation en colonne de Jaffé	43
3.2	Théorie de la recombinaison initiale d'Onsager	46
	Bibliographie	48
3	Mesure du rendement de production de charge du triméthylbismuth	51
1	Définition	52
2	Instrumentation de mesure	52
3	Mesure bas-bruit du courant d'irradiation	56
3.1	Instrumentation bas-bruit	57
3.2	Corrections des courants parasites	58
3.3	Résultats	58
4	Étude de l'énergie déposée par simulation Monte Carlo	61
4.1	Spectres d'énergie déposée dans les liquides	62
4.2	Interactions dans l'environnement du volume sensible de liquide	63
4.3	Énergie moyenne déposée et erreurs systématiques associées	64
5	Calcul du rendement de production de charge	66
6	Interprétation en termes de chimie quantique	71
6.1	Définition des fonctions de Fukui	71
6.2	Mécanisme de recombinaison	74
6.3	Cas du tétraméthylplomb	74
	Bibliographie	75
4	Ultra-purification du triméthylbismuth : enjeux et mise-en-œuvre	77
1	Enjeux de l'ultra-purification	78
2	Manipulation sous vide poussé	79
2.1	Propreté mécanique	80

2.2	Assemblage en salle propre	81
3	Identifications des impuretés	81
4	Protocole de purification	85
4.1	Les tamis moléculaires zéolithiques	86
4.2	Dimension des filtres	88
4.3	Banc de purification	89
5	Incompatibilité chimique du TMBi	92
6	Validation du protocole de purification	93
	Bibliographie	94
5	Détection des impulsions de charges induites dans les liquides	97
1	Caractérisation de la chaîne de mesure	98
1.1	Mesure du gain des préamplificateurs	98
1.2	Charge équivalente de bruit	99
2	Méthodes de mesure des impulsions de charge	101
2.1	Mesure de l'amplitude des impulsions de charge	101
2.2	Mesure du front de montée des impulsions de charge	104
3	Mesures d'impulsions de charge induites dans le TMSi	106
3.1	Instrumentation bas bruit	106
3.2	Impulsions de charge induites par les photons	109
3.3	Impulsions de charge induites par les muons	110
4	Mesures d'impulsions de charge induites dans le TMBi	114
	Bibliographie	117
	Conclusion	119
1	Conclusion	119
2	Discussions	121
2.1	Conséquences en termes de détection de photons γ	121
2.2	Potentiel d'utilisation du TMBi pour l'imagerie TEP	123
3	Perspectives	126
3.1	Collaboration BOLD-PET	126
3.2	Projet ClearMind	127
	Bibliographie	127
A	Chambre d'ionisation avec grille de Frisch	129
1	Principe de fonctionnement	130
2	Inefficacité de la grille de Frisch	130

Bibliographie	133
B Pression de vapeur saturante des liquides	135
Bibliographie	136

Liste des abréviations

CRT	Résolution temporelle de coïncidence
ENC	Charge équivalente de bruit
GC	Chromatographie en phase gazeuse
IRM	Imagerie par résonance magnétique
LXe	Xénon liquide
MPC-PMT	Photomultiplicateur à galettes de micro-canaux
MS	Spectrométrie de masse
NECR	Noise equivalent count rate
OMCTS	Octaméthylcyclotétrasiloxane
PMT	Tube photomultiplicateur
RMS	Root mean square (moyenne quadratique)
SiPM	Photomultiplicateur au silicium
TEL	Transfert d'énergie linéique
TEP	Tomographie par émission de positrons
THF	Tétrahydrofurane
TMBi	Triméthylbismuth
TMPb	Tétraméthylplomb
TMSi	Tétraméthylsilane

L'imagerie moléculaire du cerveau a pour but de mesurer quantitativement des processus biologiques importants, mais altérés dans le cerveau des patients malades. En routine clinique, l'imagerie par résonance magnétique (IRM) est majoritairement employée. Il s'agit d'une technique d'imagerie structurale (ou anatomique) permettant d'identifier la localisation et l'extension d'une lésion cérébrale. Elle peut également être utilisée en neuroimagerie fonctionnelle en mesurant un signal qui reflète le taux d'oxygénation du sang dans le cerveau et donc les régions qui consomment de l'énergie. L'IRM offre une remarquable résolution spatiale de l'ordre du millimètre et en dessous, mais elle se révèle peu sensible (10^{-6} mol).

De façon complémentaire, la tomographie par émission de positrons (TEP) est une technique d'imagerie fonctionnelle reposant sur la détection de deux photons d'annihilation de 511 keV émis dos-à-dos en coïncidence. Elle permet de localiser et quantifier la fixation de radiotraceurs dans le corps du patient, afin d'étudier des mécanismes spécifiques de l'activité cérébrale. Elle permet de détecter ces processus biologiques avec une sensibilité inférieure à la picomole (10^{-12} mol), en particulier le métabolisme du glucose, le débit sanguin cérébral, la disponibilité de neurorécepteurs ou encore la présence de molécules reliées à une maladie ciblée, mais la résolution spatiale des scanners est limitée.

Actuellement, les détecteurs composant les scanners TEP commerciaux utilisent des scintillateurs inorganiques. Le scanner de référence dédié à la recherche clinique pour l'imagerie TEP cérébrale haute résolution est le scanner ECAT HRRT développé par Siemens. Il utilise une double couche de cristaux LSO/LYSO et atteint une résolution spatiale de 2,3 à 3,4 mm (largeur à mi-hauteur) selon la position dans le champ de vue du scanner. Pour atteindre une résolution spatiale millimétrique, le projet CaLIPSO propose

d'exploiter la technologie des chambres d'ionisation liquides avec pour milieu de détection, le triméthylbismuth (TMBi).

Le bismuth est un élément lourd ($Z = 83$) et le TMBi un liquide de haute densité ($2,3 \text{ g/cm}^3$), ce qui permet d'optimiser l'efficacité de détection et la section efficace photoélectrique. Le photon de 511 keV est ainsi efficacement converti en un unique photoélectron primaire. Cet électron ionise le milieu de détection et libère des paires électron-ion qui dérivent dans un champ électrique. Ce signal d'ionisation permet la mesure de l'énergie et le positionnement en deux dimensions de l'interaction du photon via un détecteur pixelisé. Le photoélectron primaire produit également un rayonnement Cherenkov. CaLIPSO fonctionne comme une chambre à projection temporelle et détecte à la fois les signaux d'ionisation et lumineux afin de reconstruire la profondeur d'interaction du photon dans le détecteur. La double détection simultanée conduit à des performances simulées prometteuses avec une précision sur la position d'interaction de 1 mm^3 et une résolution temporelle de coïncidence (CRT pour *coincidence resolving time*) inférieure à 150 ps (largeur à mi-hauteur).

Le TMBi n'ayant encore jamais été étudié dans le contexte de la détection de particules, ses propriétés ne sont pas connues. Les performances simulées du détecteur CaLIPSO utilisent les paramètres de détection d'un autre liquide similaire, le tétraméthylsilane (TMSi). Ce dernier a été largement étudié en tant que milieu de détection de chambres d'ionisation liquides. Ses propriétés sont donc très bien documentées dans la littérature. L'objectif de cette thèse s'inscrit dans la nécessité de caractériser les propriétés du TMBi afin de démontrer la faisabilité de la détection de charges dans ce liquide.

Pour cela, nous avons conçu une chambre d'ionisation utilisée selon deux modes de fonctionnement : le mode courant et le mode impulsionnel. Le premier mode permet de quantifier le nombre d'électrons libérés par seconde par une source de photons γ . Le nombre total d'électrons libérés étant proportionnel à l'énergie déposée par le photon incident, cette mesure permet de déduire les rendements de production de charge des liquides. Ce paramètre marque une première étape dans la caractérisation des propriétés de détection du TMBi, notamment en termes de mesure de l'énergie déposée dans le détecteur. Le mode impulsionnel permet de détecter individuellement les impulsions de charge induites par chaque photon. Cette mesure permet d'accéder à l'information concernant le temps de dérive des charges dans le détecteur, et donc la mobilité des porteurs de charge. Ce mode étant sensible à la présence d'impuretés électronégatives susceptibles de piéger les électrons d'ionisation, nous avons développé deux systèmes de purification, pour le TMSi et le TMBi, basés sur l'adsorption par tamis moléculaires zéolithiques.

Cette thèse est organisée comme suit :

- (i) Un premier chapitre (voir Chapitre 1 page 5) présente le contexte et les motivations du projet CaLIPSO. Pour cela, les mécanismes fondamentaux d'interaction des particules avec la matière sont décrits. Nous présentons ensuite la façon dont ces mécanismes sont exploités en imagerie TEP pour reconstruire la carte de fixation du radiotracer, et dans différents types de détecteurs pour mesurer les propriétés des photons détectés. La chambre d'ionisation liquide CaLIPSO et son potentiel sont finalement replacés dans le contexte de la détection pour l'imagerie TEP cérébrale haute résolution.
- (ii) Un second chapitre (voir Chapitre 2 page 31) permet de présenter diverses notions nécessaires pour la suite du manuscrit. Il traite la formation du signal par induction dans une chambre d'ionisation liquide, ainsi que les phénomènes associés tel que le piégeage des électrons par les impuretés électronégatives. Nous décrivons également les deux modes de fonctionnement d'une chambre d'ionisation qui seront mis en œuvre dans les chapitres suivants. Pour finir, une revue non-exhaustive des théories modélisant les phénomènes de diffusion et de recombinaison des porteurs de charge dans les liquides est présentée. La théorie d'Onsager notamment, nous permettra dans le chapitre suivant d'interpréter les mesures du rendement de production de charge effectuées avec la chambre d'ionisation en mode courant.
- (iii) Un troisième chapitre (voir Chapitre 3 page 51) décrit la mesure du rendement de production de charge du TMSi et du TMBi. À cette fin, nous avons développé un système de mesure à faible bruit pour déterminer le courant induit par une source de ^{60}Co dans les liquides avec une précision de l'ordre de 5 fA pour un champ électrique allant jusqu'à 7 kV/cm. Une simulation Monte Carlo du dépôt d'énergie par les photons dans la chambre d'ionisation nous permet de déduire les rendements de production de charge des deux liquides. Les résultats obtenus avec le TMSi et le TMBi sont ensuite discutés.
- (iv) Un quatrième chapitre (voir Chapitre 4 page 77) expose le savoir-faire développé pendant cette thèse concernant l'ultra-purification des liquides. Nous décrivons les techniques de manipulation sous vide poussé, de propreté compatible ultra-vide et d'identification des impuretés que nous avons employées. La mise en œuvre et la validation du protocole de purification du TMSi et du TMBi sont finalement présentées.
- (v) Un cinquième chapitre (voir Chapitre 5 page 97) concerne la détection des impulsions de charge induites dans les liquides. Ce chapitre décrit la chaîne de mesure,

et en particulier les préamplificateurs de charge bas bruit employés, nous permettant d'atteindre un bruit de mesure de l'ordre de 230 électrons RMS à température ambiante. Nous présentons ensuite les méthodes de mesure des impulsions induites par les photons émis par la source de ^{60}Co et par les muons cosmiques, ainsi que les résultats obtenus en termes de mesure du temps de vie des porteurs de charge et de leur mobilité.

- (vi) Un dernier chapitre (voir [Conclusion](#) page 119) conclut cette thèse en discutant les conséquences des résultats obtenus avec le TMBi en termes de détection de photons, et son potentiel d'utilisation en tant que milieu de détection pour l'imagerie TEP cérébrale. Pour finir, les perspectives du projet CaLIPSO sont annoncées.

CHAPITRE 1

Mécanismes de détection pour la Tomographie par Émission de Positrons

Sommaire

1	Interaction rayonnement-matière	6
1.1	Interaction des particules chargées	6
1.2	Interaction des photons	8
2	Scanner pour la tomographie par émission de positrons	12
2.1	La tomographie par émission de positrons	12
2.2	Performances d'un scanner	14
3	Technologies de détecteurs pour la TEP	19
3.1	Détecteurs à scintillation	20
3.2	Détecteurs à semi-conducteurs	21
3.3	Détecteurs gazeux	22
3.4	Détecteurs liquides	23
4	Le projet CaLIPSO pour l'imagerie TEP cérébrale	24
4.1	Le triméthylbismuth	24
4.2	Principe de détection	24
4.3	Dans le contexte de l'imagerie TEP cérébrale	27
	Bibliographie	28

Le fonctionnement d'un détecteur de particule dépend essentiellement de la manière dont la particule à détecter interagit avec le milieu de détection. La compréhension de

la réponse du détecteur doit donc reposer sur une connaissance des mécanismes fondamentaux par lesquels les particules interagissent et perdent leur énergie dans la matière[†] [1.1, 1.2]. Les détecteurs de photons, comme CaLIPSO, sont conçus pour favoriser ces interactions et arrêter complètement les électrons secondaires résultants, de sorte que toute leur énergie contribue au signal mesuré. Ce chapitre introduit les mécanismes d'interaction des particules dans la matière, et comment ces mécanismes sont exploités en imagerie TEP pour reconstruire la carte de fixation du traceur dans le corps du patient.

1 Interaction rayonnement-matière

1.1 Interaction des particules chargées

Particules chargées lourdes

Les particules chargées lourdes, telles que les particules α , interagissent avec la matière principalement par interaction coulombienne avec les électrons atomiques du milieu traversé. Bien que des interactions entre la particule incidente et les noyaux des atomes soient possibles (comme une diffusion de Rutherford), elles sont rarement significatives dans la réponse des détecteurs. La particule chargée interagit immédiatement et simultanément avec de nombreux électrons. Lorsqu'elle passe à proximité[‡] d'un électron, l'énergie transférée peut suffire pour élever l'électron dans une couche d'énergie supérieure (excitation) ou pour éjecter l'électron si l'énergie transférée est supérieure à son énergie de liaison à l'atome (ionisation). La vitesse de la particule incidente diminue au fur et à mesure qu'elle cède son énergie aux électrons. Le trajet qu'elle emprunte est défini par le parcours, qui correspond à la distance en ligne droite parcourue par la particule. Il augmente avec la vitesse de la particule et diminue avec la masse et la charge de la particule et avec la densité de la matière traversée. Étant donné la masse importante d'une particule α par rapport à celle d'un électron, sa trajectoire est peu modifiée lors d'une collision et forme une ligne droite.

Un électron éjecté de l'atome peut avoir acquis une énergie suffisante pour provoquer à son tour d'autres excitations ou ionisations. Ces électrons sont appelés électrons δ . Le parcours des électrons δ est toujours petit comparé au parcours de la particule incidente, de sorte que l'ionisation est formée près de la trace principale.

[†]. L'interaction des neutrons dans la matière ne sera pas abordée dans cette thèse. Des informations peuvent être trouvées dans la référence [1.1].

[‡]. On parle de choc ou de collision bien qu'il n'y ait pas nécessairement de contact entre la particule incidente et l'électron.

Particules chargées légères

Les particules chargées légères, notamment les électrons, interagissent via les mêmes mécanismes que les particules chargées lourdes, avec néanmoins une trajectoire beaucoup plus tortueuse à travers la matière. En effet, leur masse est proche de celle des électrons atomiques avec lesquels elles interagissent, elles sont donc fortement déviées lors d'une collision. Le parcours des particules chargées légères est donc plus court que leur trajet réel. En outre, des mécanismes d'interactions supplémentaires peuvent intervenir.

Bremsstrahlung Une perte d'énergie radiative se produit lorsqu'une particule chargée est décélérée dans le champ coulombien d'un noyau ou d'un électron atomique (plus rare à basse énergie). Elle se traduit par l'émission d'un photon X appelé bremsstrahlung, "rayonnement de freinage" en allemand. Ce phénomène augmente avec l'énergie cinétique de la particule incidente et varie en Z^2 avec Z le numéro atomique du milieu traversé. Il est également inversement proportionnel à la masse de la particule, c'est pourquoi il est négligeable pour les particules chargées lourdes aux échelles d'énergie abordées dans cette thèse (\sim MeV).

Annihilation Lorsqu'un positron traverse un milieu, il perd lui aussi son énergie via des interactions coulombiennes avec les électrons atomiques. Lorsqu'il atteint une vitesse quasi-nulle, proche de la fin de son parcours, il se lie avec un électron atomique et produit deux photons d'annihilation de 511 keV émis dans des directions opposées ($180,00 \pm 0,25^\circ$) comme représenté sur la figure 1.1. Cette étape peut avoir lieu directement ou par le biais d'une étape intermédiaire au cours de laquelle le positron et l'électron forment une combinaison quasi-stable, appelée positronium, qui peut exister jusqu'à quelques nano-secondes [1.3]. Le processus d'annihilation est à la base de la tomographie par émission de positrons (TEP).

Effet Cherenkov Lorsqu'une particule chargée traverse un milieu, le champ électromagnétique de cette particule induit des dipôles atomiques qui rayonnent. Les ondes rayonnées se propagent de façon sphérique avec une vitesse c/n où c est la vitesse de la lumière dans le vide et n l'indice de réfraction du milieu. Si la particule progresse dans le milieu plus vite que les ondes générées par les dipôles à chacune de ses positions successives, les fronts d'ondes interfèrent de façon constructive, ce qui génère un rayonnement cohérent appelé Cherenkov (figure 1.2.b). La signature de cet effet est un cône d'émission d'onde dans le domaine visible et ultra-violet dans la direction du mouvement de la particule

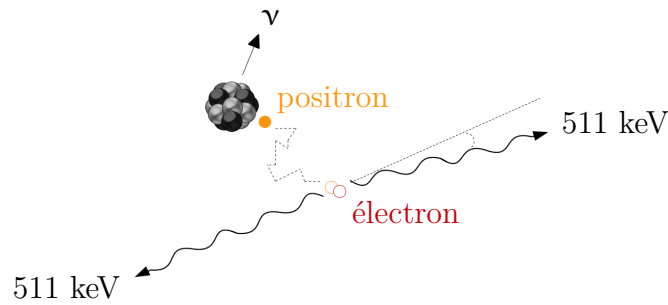


Figure 1.1 – Schéma de l'annihilation d'un électron et d'un positron émis par une source radioactive β^+ . Il en résulte deux photons de 511 keV émis dans des directions opposées.

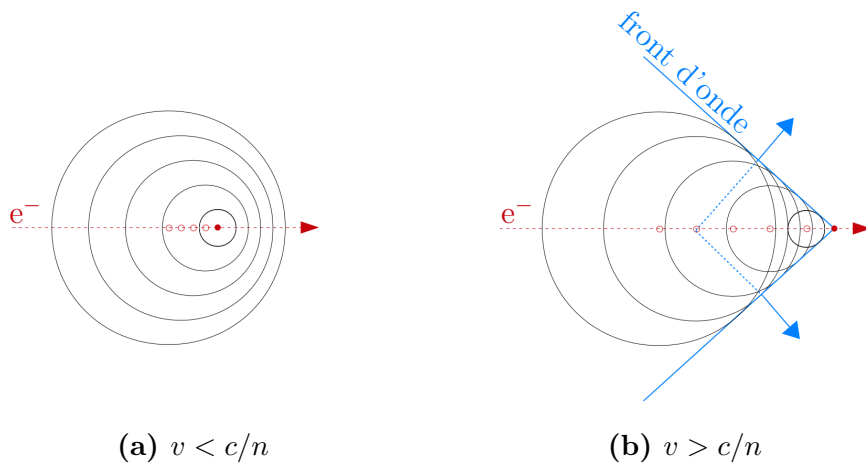


Figure 1.2 – Schéma illustrant l'apparition du rayonnement Cherenkov lorsque la vitesse v de la particule chargée (ici un électron) dépasse c/n . Les cercles représentent les positions spatiales des fronts d'onde successifs rayonnés par les dipôles générés par le passage de la particule chargée.

chargée incidente. Cependant, la perte d'énergie par effet Cherenkov est négligeable par rapport à la perte d'énergie due aux interactions coulombiennes.

1.2 Interaction des photons

Quatre mécanismes d'interaction des photons dans la matière ont un rôle significatif aux échelles d'énergie abordées dans cette thèse : l'absorption photoélectrique, la diffusion Compton, la diffusion Rayleigh et la production de paire. Ces processus entraînent des changements soudains dans l'historique d'un photon qui peut disparaître complètement ou être diffusé selon un angle significatif. Ce comportement contraste nettement avec les particules chargées, qui ralentissent progressivement par le biais d'interactions continues et simultanées avec plusieurs atomes.

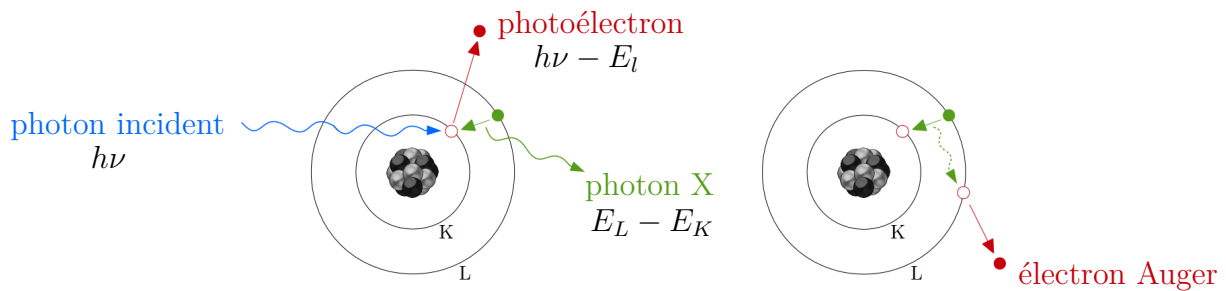


Figure 1.3 – Schéma de l'interaction d'un photon avec un atome par effet photoélectrique, suivi de l'émission d'un photon X ou d'un électron Auger.

Absorption photoélectrique Dans le processus d'absorption photoélectrique (figure 1.3), le photon cède toute son énergie à un électron qui est alors éjecté de l'atome. Pour les photons d'énergie suffisante, l'origine la plus probable du photoélectron est la couche la plus étroitement liée à l'atome (couche K). L'énergie T transférée au photoélectron est donnée par : $T = h\nu - E_l$ avec $h\nu$ l'énergie du photon incident et E_l l'énergie de liaison du photoélectron à l'atome.

L'interaction laisse un atome ionisé avec une vacance dans l'une de ses couches liées. Cette vacance est le plus souvent comblée par un ou des électrons provenant des couches extérieures de l'atome. Ce ré-arrangement électronique s'accompagne de l'émission de photons X caractéristiques dont l'énergie est égale à la différence d'énergie des deux couches concernées de l'atome (photons de fluorescence). L'énergie d'excitation de l'atome peut également être transférée directement à l'un des électrons externes qui est alors éjecté de l'atome. Cet électron, dit électron Auger, possède une énergie donnée par la différence entre l'énergie d'excitation initiale et l'énergie de liaison de la couche de laquelle il a été éjecté.

L'effet photoélectrique est le mode d'interaction prédominant pour les photons d'énergie ($h\nu$) faible ainsi que pour les matériaux absorbants de numéro atomique Z élevé. En effet, la probabilité de cette interaction varie proportionnellement à Z^5 et $(h\nu)^{-3,5}$. Cette forte dépendance avec le numéro atomique est l'une des principales raisons de l'utilisation de matériaux à Z élevé pour la protection contre les rayons γ .

Diffusion inélastique Compton Lors du processus de diffusion Compton (figure 1.4), le photon incident est dévié par rapport à sa direction d'origine et transfère une partie de son énergie à l'électron qui est alors éjecté de l'atome. L'énergie transférée à l'électron et l'angle de diffusion sont liés par une relation qui peut être déduite des équations de

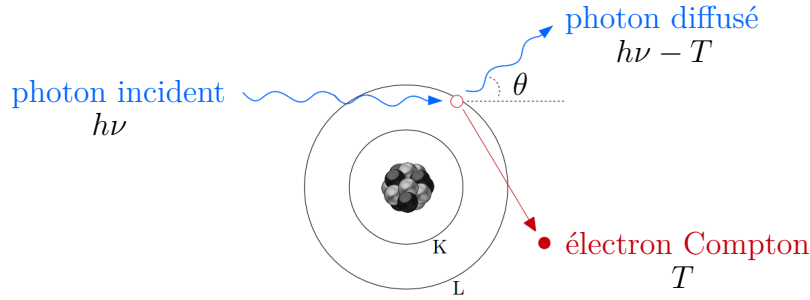


Figure 1.4 – Schéma de l’interaction d’un photon avec un atome par diffusion Compton.

conservation de l’énergie et de la quantité de mouvement[†]. On obtient :

$$T = \frac{\alpha (1 - \cos \theta)}{1 + \alpha (1 - \cos \theta)} h\nu \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{h\nu}{m_e c^2},$$

avec T l’énergie transférée à l’électron,

$h\nu$ l’énergie du photon incident,

$m_e c^2$ l’énergie de masse de l’électron de 0,511 MeV,

θ l’angle de diffusion du photon.

Tous les angles de diffusion étant possibles, l’énergie transférée à l’électron peut varier de 0 à une certaine fraction de l’énergie du photon incident. Pour les petits angles de diffusion, très peu d’énergie est transférée à l’électron. Dans le cas inverse ($\theta = \pi$), le photon rétro-diffusé conserve toujours une partie de l’énergie du photon incident. Dans la limite où l’énergie du photon incident est suffisamment grande ($h\nu \gg m_e c^2/2$), l’énergie du photon rétro-diffusé se réduit à : $h\nu' |_{\theta=\pi} \simeq m_e c^2/2$.

La probabilité de diffusion Compton dépend du nombre d’électrons disponibles en tant que cibles de diffusion et augmente donc linéairement avec Z . La dépendance suivant l’énergie du photon incident est illustrée sur la figure 1.7 dans le cas du TMBi.

Diffusion élastique Rayleigh À basse énergie, une diffusion élastique du photon incident peut se produire. Ce processus n’excite pas et n’ionise pas l’atome : le photon incident change de direction sans transférer d’énergie au milieu. La probabilité de diffusion élastique est significative uniquement pour les faibles énergies de photons (figure 1.7) et est plus importante pour les milieux à haut Z .

Production de paire Si l’énergie du photon incident dépasse le double de l’énergie de masse d’un électron ($h\nu > 1,02$ MeV), le processus de production de paires est énergéti-

[†]. L’électron est supposé libre et au repos au moment de l’interaction.

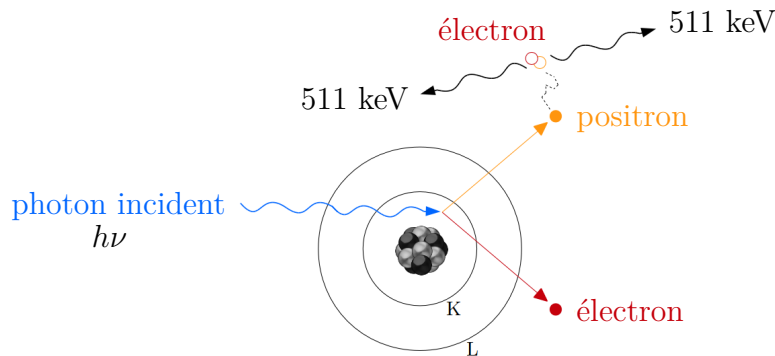


Figure 1.5 – Schéma du processus de production de paire, suivie de l'annihilation du positron avec un électron.

quement possible. La probabilité de cette interaction reste néanmoins très faible jusqu'à ce que l'énergie du photon atteigne plusieurs MeV. Le photon interagit au voisinage du noyau, permettant la production d'une paire électron-positron (figure 1.5). Toute l'énergie supplémentaire transportée par le photon au-dessus des 1,02 MeV nécessaires à la création de la paire est transférée sous forme d'énergie cinétique partagée entre l'électron et le positron. Ce dernier s'annihile ensuite en émettant deux photons d'annihilation qui peuvent à leur tour interagir avec le milieu. Un photon ne peut créer une paire qu'en interagissant avec le champ coulombien d'un noyau pour respecter la conservation du moment cinétique. La production de paire est également possible, mais plus rare, dans le champ d'un électron atomique avec un seuil qui s'élève à : $h\nu > 2,04$ MeV.

Il n'existe pas d'expression simple de la probabilité de production de paires, qui varie approximativement en Z^2 et augmente rapidement avec l'énergie près du seuil, puis en $\log(h\nu)$ comme représenté sur la figure 1.7.

Atténuation des photons dans la matière

Pour définir l'atténuation des photons dans la matière, on considère une expérience au cours de laquelle un faisceau étroit de photons monoénergétiques atteint un détecteur après avoir traversé un milieu d'épaisseur x (figure 1.6). Chacun des processus d'interaction élimine, par absorption ou par diffusion, un photon dans la direction du détecteur. La probabilité par unité de longueur du matériau traversé que le photon interagisse est donnée par :

$$\mu = \tau \text{ (photoélectrique)} + \sigma \text{ (Compton)} + \sigma_R \text{ (Rayleigh)} + \kappa \text{ (paire)},$$

et est appelée coefficient d'atténuation linéique. Les coefficients τ , σ , σ_R et κ correspondent respectivement à la probabilité par unité de longueur que le photon interagisse

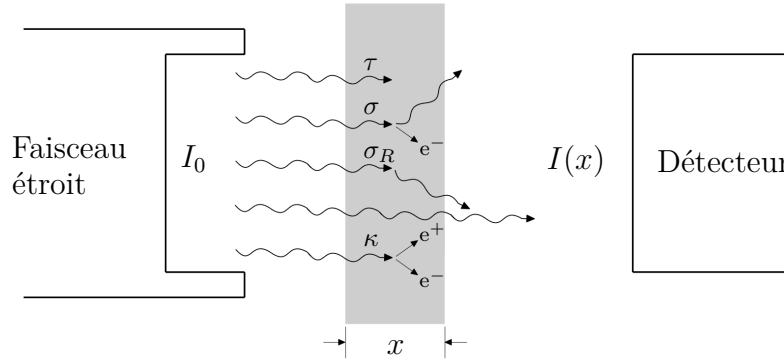


Figure 1.6 – Schéma de l’atténuation d’un faisceau de photons I_0 traversant un milieu d’épaisseur x . L’atténuation inclut l’effet photoélectrique (τ), la diffusion Compton (σ), la diffusion Rayleigh (σ_R) et la production de paire (κ). Les photons qui n’interagissent pas appartiennent au faisceau transmis $I(x)$.

par absorption photoélectrique, diffusion Compton, diffusion Rayleigh et production de paire. Le résultat du nombre I de photons transmis correspond à une atténuation exponentielle du faisceau incident contenant initialement I_0 photons : $I(x) = I_0 e^{-\mu x}$.

Le coefficient d’atténuation linéique varie en fonction de la densité ρ du milieu. Le coefficient d’atténuation massique, défini comme μ/ρ , est donc plus largement utilisé. Celui-ci est représenté en fonction de l’énergie sur la figure 1.7 pour chacun des principaux modes d’interaction des photons dans la matière. Les photons peuvent également être caractérisés par leur libre parcours moyen λ , défini comme la distance moyenne parcourue par les photons dans le milieu avant d’interagir : $\lambda = 1/\mu$. Le libre parcours moyen d’un photon de 511 keV dans le TMBi liquide est de l’ordre de 3 cm.

2 Scanner pour la tomographie par émission de positrons

Nous venons de voir comment les particules interagissent dans la matière. Nous allons maintenant regarder comment ces mécanismes interviennent dans le cadre de l’imagerie TEP, depuis l’émission du positron dans les tissus du patient, jusqu’à la détection des photons d’annihilation.

2.1 La tomographie par émission de positrons

La TEP repose sur la détection de deux photons d’annihilation émis dos-à-dos en coïncidence. Un radiotracteur, composé d’un vecteur biologique couplé chimiquement à un marqueur radioactif émetteur β^+ , est injecté au patient et se fixe sur les cellules

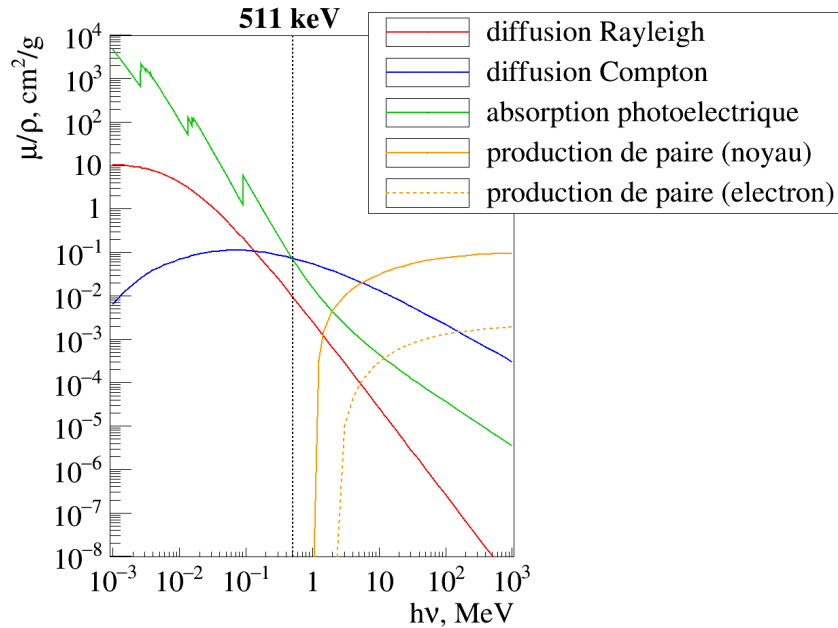


Figure 1.7 – Coefficient d’atténuation massique μ/ρ de différentes interactions des photons dans le TMBi en fonction de l’énergie $h\nu$ du photon incident [1.4]. Pour un photon de 511 keV, l’effet photoélectrique et la diffusion Compton dominant.

d’intérêt ciblées par le vecteur biologique. Les positrons émis par le traceur s’annihilent dans les tissus du patient en produisant deux photons de 511 keV émis dans des directions opposées ($\sim 180^\circ$). Les photons sont détectés dans un intervalle de temps appelé fenêtre de coïncidence par des détecteurs formant une couronne autour du patient (figure 1.8[†]). Les données collectées permettent de reconstruire les lignes de réponses, qui correspondent aux lignes joignant les deux détecteurs ayant reçu un signal en coïncidence, et ainsi l’image de la distribution de la fixation du traceur dans le corps du patient.

La TEP est donc une technique d’imagerie fonctionnelle permettant de visualiser le métabolisme et le fonctionnement des tissus et organes, et non leur structure. Par exemple, l’hypermétabolisme du glucose est mis en évidence avec l’utilisation du traceur fluorodésoxyglucose (^{18}F -FDG). Celui-ci subit la première étape de métabolisation du glucose (phosphorylation) mais reste ensuite piégé dans les cellules où il s’accumule, ce qui en fait un indicateur quantitatif de la consommation de glucose, processus exacerbé dans les cellules infectieuses, inflammatoires et tumorales.

Afin de conjuguer les informations fonctionnelles apportées par la TEP et les informations anatomiques des techniques d’imagerie structurales, la grande majorité des scanners TEP actuels sont des systèmes multi-modalités combinés à la tomodensitométrie (scanner

[†]. Les figures présentées dans cette section sont tirées de la thèse de S. Nicol (2010) [1.5].

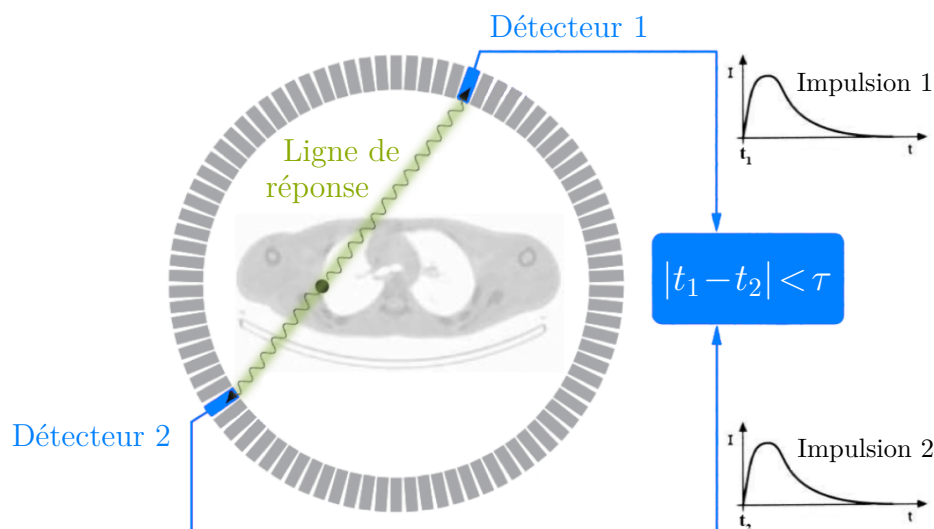


Figure 1.8 – Schéma de principe de la détection en coïncidence. Les temps t_1 et t_2 représentent respectivement les temps de détection des photons dans les détecteurs 1 et 2, et τ représente la largeur de la fenêtre de coïncidence.

à rayon X) ou à l'IRM [1.6]. Actuellement, les scanners TEP cliniques sont majoritairement conçus pour imager le corps entier du patient. D'autres scanners, dit pré-cliniques pour le petit animal (de la souris au lapin), sont également développés pour étudier de manière non invasive le métabolisme des tissus des animaux *in vivo*. Enfin, certains scanners sont conçus pour imager des organes humains spécifiques tels que le cerveau, le sein ou la prostate. La différence entre ces scanners réside dans des géométries plus ou moins compactes selon l'objet étudié (petit animal, organe ou corps entier). CaLIPSO est un détecteur conçu spécifiquement pour l'imagerie cérébrale. Actuellement, le scanner ECAT HRRT de Siemens reste le scanner commercial de référence dédié à la neuroimagerie dans les hôpitaux.

2.2 Performances d'un scanner

Plusieurs paramètres associés au scanner sont essentiels à la formation d'une image de bonne qualité [1.7]. Comme nous allons le voir, ces paramètres sont interdépendants : si un paramètre est amélioré, un ou plusieurs autres sont compromis.

Résolution spatiale

La résolution spatiale d'un scanner TEP est une mesure de sa capacité à reproduire fidèlement la distribution de fixation du traceur. Elle est définie empiriquement comme la

distance minimale entre deux points discernables d'une image. Plusieurs facteurs affectent la résolution spatiale du scanner [1.6–1.8] :

(i) La résolution intrinsèque du détecteur :

La résolution spatiale est directement liée à la résolution intrinsèque des détecteurs utilisés. Pour les scanners multi-détecteurs (comme les cristaux de scintillation décrits dans la section suivante), la résolution intrinsèque est liée à la largeur ℓ d'un détecteur. Dans l'axe du scanner, elle vaut $\sim \ell/2$ au centre de la couronne de détecteurs et atteint $\sim \ell$ au plus près des détecteurs.

(ii) Le parcours du positron :

Le positron parcourt une certaine distance dans le tissu avant de s'annihiler avec un électron. Étant donné que la détection en coïncidence localise l'annihilation et non l'émission β^+ , la résolution spatiale est dégradée (figure 1.9.a). Le parcours du positron augmente avec son énergie et diminue avec la densité du tissu traversé. Le parcours moyen dans l'eau du positron émis par le ^{18}F est de 0,6 mm, mais il peut atteindre 5,9 mm dans le cas du ^{82}Rb [1.9].

(iii) La non-colinéarité des photons d'annihilation :

Au moment de l'annihilation, la paire électron-positron (ou le positronium) possède une impulsion résiduelle non-nulle. Les deux photons de 511 keV ne sont donc pas émis à exactement 180° mais avec une légère déviation de l'ordre de $0,5^\circ$ (largeur à mi-hauteur) comme représenté sur la figure 1.9.b [1.3]. L'erreur induite dans la résolution spatiale peut être estimée par : $0,0022 \cdot D$ avec D le diamètre de la couronne de détecteur en cm. Cet effet est donc d'autant plus néfaste que le scanner est grand. Dans le cas d'un scanner TEP dédié au cerveau dont le diamètre vaut 30 cm, on attend une erreur de l'ordre de 0,7 mm.

(iv) L'erreur de parallaxe :

L'incertitude sur la profondeur d'interaction (DOI pour *depth of interaction*) des photons dans le détecteur dégrade la résolution spatiale, en particulier lorsque la ligne de réponse est éloignée de l'axe du scanner. Cet effet, appelé erreur de parallaxe, peut être atténué en augmentant le diamètre du scanner, en réduisant la taille des détecteurs ou en reconstruisant la profondeur d'interaction du photon dans le détecteur.

Pour fixer les ordres de grandeur, la résolution spatiale actuelle caractéristique des scanners cliniques (corps entier) commercialisés est de l'ordre de 4 à 5 mm. Le détail des résolutions axiale et transverse à 1 et 10 cm du centre du scanner pour différents constructeurs peut être trouvé dans la référence [1.7]. Plus récemment, le scanner Biograph Vision de

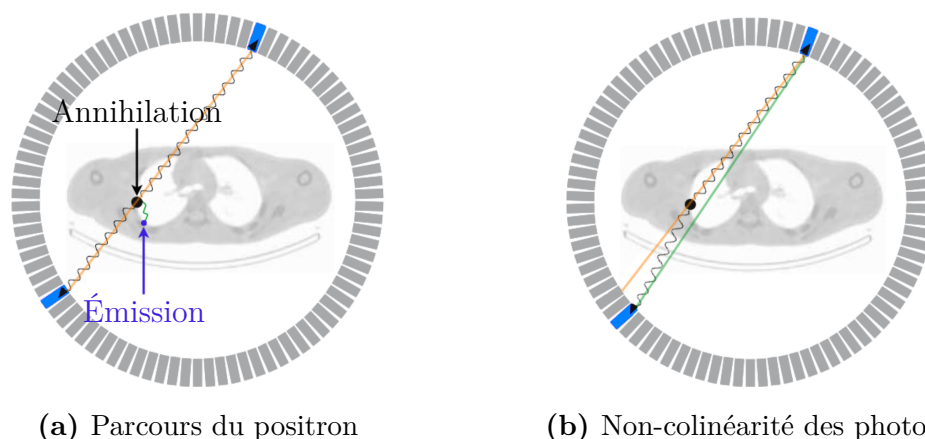


Figure 1.9 – Illustration des limites intrinsèques de la résolution spatiale d'un scanner TEP liées au parcours du positron avant annihilation et à la non-colinéarité des photons d'annihilation.

Siemens a montré une résolution de 3,5 à 4,6 cm selon la position dans le champ de vue du scanner [1.10].

Le premier défi des scanners TEP dédiés au cerveau ou au petit animal est d'améliorer la résolution spatiale. Pour cela, une géométrie compacte permet de réduire l'effet de la non-colinéarité des photons d'annihilation. Il devient alors nécessaire de reconstruire la profondeur d'interaction du photon dans le détecteur pour minimiser l'erreur de parallaxe qui est d'autant plus importante que le diamètre du scanner est petit. Dans le cas du scanner ECAT HRRT, une résolution spatiale variant de 2,3 à 3,4 mm a pu être atteinte [1.11].

Sensibilité

La sensibilité d'un scanner TEP représente sa capacité à détecter les photons d'annihilation. Elle est définie par le taux d'événements détectés en coïncidence pour une activité de source de positrons donnée. Elle dépend notamment de l'efficacité géométrique et de l'efficacité de détection du scanner. L'efficacité géométrique est conditionnée par l'angle solide sous lequel est vue la couronne de détecteurs par la source de positrons. Elle augmente donc en diminuant le diamètre du scanner ou en augmentant le nombre de couronnes de détecteurs. Dans cette optique, la stratégie du consortium EXPLORER est de développer un scanner TEP "corps total" en augmentant l'angle solide de détection jusqu'à entourer totalement le corps du patient, ce qui permet de gagner un facteur 40 en sensibilité [1.12]. Dans le cas des scanners dédiés au cerveau et au petit animal, l'amélioration de la résolution spatiale nécessite d'augmenter le nombre d'événements détectés

pour préserver un rapport signal sur bruit suffisant dans chacun des voxels de l'image 3D. Ceci est notamment obtenu grâce à une géométrie compacte avec un diamètre de scanner plus petit qui permet d'augmenter l'angle solide de détection.

D'autre part, pour détecter efficacement les photons d'annihilation, le milieu de détection doit avoir un coefficient d'atténuation linéique élevé. C'est d'autant plus important pour les détecteurs qui ne reconstruisent pas la profondeur d'interaction du photon et dont la profondeur doit être limitée pour atténuer l'erreur de parallaxe discutée précédemment. Il est également important de noter que l'efficacité de détection en coïncidence correspond au produit des efficacités de chacun des deux détecteurs. Ainsi si l'efficacité de détection des détecteurs est divisée par 2, l'efficacité de détection en coïncidence sera divisée par 4. Le choix du milieu de détection s'oriente donc vers des matériaux ayant un coefficient d'atténuation linéique élevé et une haute densité.

Noise equivalent count rate

Il existe plusieurs types de coïncidences pouvant être détectées en TEP. Celles-ci sont schématisées sur la figure 1.10. Une coïncidence vraie correspond à la détection de deux photons de 511 keV provenant de la même annihilation et n'ayant pas subi d'interaction avant d'être détectés. Ce type d'événement constitue le signal utile en TEP. Une coïncidence diffusée correspond à la détection de deux photons de 511 keV provenant de la même annihilation mais dont au moins un des deux photons a subi une ou plusieurs diffusions. Une coïncidence aléatoire correspond à la détection dans une même fenêtre de coïncidence de deux photons de 511 keV provenant de deux annihilations différentes. Ces deux derniers types d'événements entraînent un biais dans la reconstruction de la ligne de réponse et conduisent à une erreur dans la localisation du point d'annihilation, et ainsi à une dégradation du contraste des images reconstruites. Le *noise equivalent count rate* (NECR) permet de caractériser et comparer les rapports signal sur bruit des différents scanners TEP. Il est défini par :

$$\text{NECR} = \frac{T^2}{T + S + kR},$$

avec T le taux de coïncidences vraies,

S le taux de coïncidences diffusées,

R le taux de coïncidences aléatoires,

$k = 1$ ou 2 selon la correction appliquée aux coïncidences aléatoires [1.13].

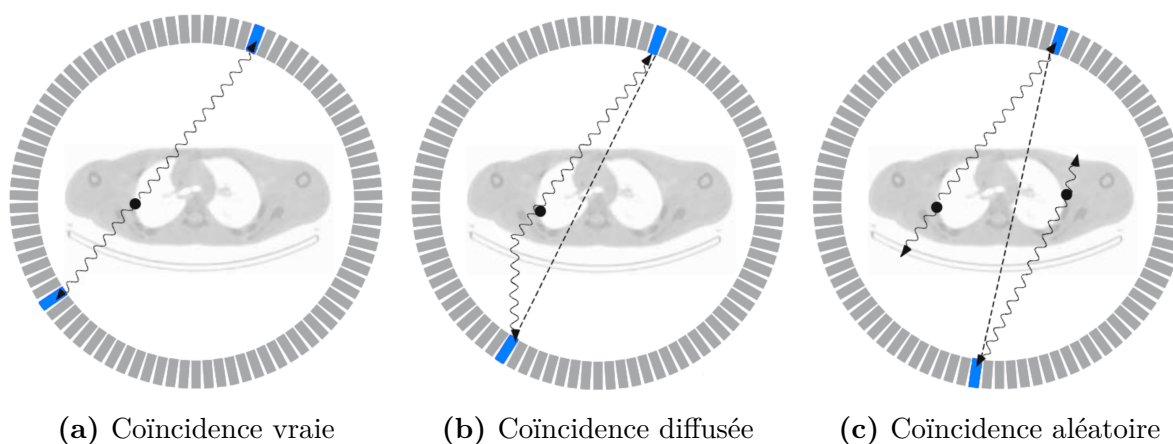


Figure 1.10 – Schémas des différents types d'événements détectés en TEP.

Coïncidences diffusées Pour s'affranchir d'une partie des coïncidences diffusées, il est possible d'utiliser une fenêtre spectrométrique centrée sur le pic à 511 keV. En effet, l'énergie d'un photon ayant subi une diffusion Compton avant d'être détecté par le scanner est inférieure à 511 keV. La coïncidence détectée peut ainsi être rejetée[†]. L'utilisation d'une fenêtre spectrométrique implique l'absorption totale de l'énergie du photon incident dans le détecteur. Pour cette raison, la fraction de photons absorbés par effet photoélectrique doit être maximisée avec un milieu de détection de numéro atomique élevé. Dans le cas contraire, le volume de détecteur doit être suffisant pour que des interactions multiples soient susceptibles de se produire afin d'assurer la conversion totale de l'énergie du photon incident. Cependant, ces événements introduisent une ambiguïté dans le positionnement de l'interaction et dégraderont la résolution spatiale. D'autre part, la largeur de la fenêtre spectrométrique représente un compromis pour rejeter efficacement les coïncidences diffusées sans diminuer la sensibilité du scanner en discriminant une partie des coïncidences vraies. Pour cela, une meilleure résolution en énergie permet d'optimiser la largeur de la fenêtre. Le rendement de production de particules secondaires (photons lumineux ou électrons) du milieu de détection doit donc être maximal. Dans le cas du scanner ECAT HRRT, la fraction de coïncidences diffusées atteint 45% [1.11].

Coïncidences aléatoires Le taux de coïncidences aléatoires augmente avec la largeur de la fenêtre spectrométrique, la largeur de la fenêtre de coïncidence et l'activité injectée au patient. Améliorer la résolution en temps des détecteurs permet de réduire la fenêtre de coïncidence qui vaut par exemple 6 ns pour le scanner ECAT HRRT [1.11]. Cependant, la différence de distance parcourue par les deux photons entraîne une différence de temps

[†]. Ce n'est le cas pour une diffusion Rayleigh au cours de laquelle le photon conserve son énergie.

d'arrivée sur les deux détecteurs, en particulier si l'annihilation se produit proche d'un des détecteurs. Cela induit une limite intrinsèque à la largeur de la fenêtre de coïncidence quelque soit la résolution en temps des détecteurs.

Temps de vol

Il est possible d'exploiter l'information sur la différence des temps d'arrivée des deux photons sur chacun des détecteurs afin d'estimer le lieu de l'annihilation le long de la ligne de réponse. Il s'agit de la technique dite du temps de vol. Cette information permet d'améliorer le rapport signal sur bruit avec un effet d'autant plus important que la résolution en temps des détecteurs est meilleure. La résolution spatiale Δx de la localisation de l'annihilation sur la ligne de réponse vaut : $\Delta x = (c \cdot \Delta t) / 2$, avec c la vitesse de la lumière et Δt la résolution en temps de la mesure de la différence des temps d'arrivée des photons (résolution temporelle de coïncidence CRT). Actuellement, les scanners TEP temps de vol cliniques commercialisés présentent des résolutions typiques de l'ordre de 500 ps [1.14], ce qui correspond à une résolution spatiale de la localisation de l'annihilation sur la ligne de réponse d'environ 7,5 cm. Des résolutions en temps de 316 ps et plus récemment de 210 ps (CRT, largeur à mi-hauteur), respectivement dans le cas des scanners Vereos de Philips [1.15] et Biograph Vision de Siemens [1.10], permettent d'atteindre une précision sur la localisation de l'annihilation de l'ordre de 3 cm. L'amélioration du rapport signal sur bruit apportée par la technique temps de vol équivaut à un gain en statistique décrit par la formule : $G = \mathcal{D} / \Delta x$ avec \mathcal{D} le diamètre typique de l'organe étudié [1.16]. Ce gain peut permettre de réduire la dose injectée au patient ou le temps d'acquisition tout en maintenant la même qualité d'image, ou bien d'améliorer la qualité de l'image avec la même dose injectée et le même temps d'acquisition.

3 Technologies de détecteurs pour la TEP

Au vu de la section précédente, un détecteur pour l'imagerie TEP doit posséder les qualités suivantes :

- (i) une haute densité et un coefficient d'absorption photoélectrique élevé (matériau de haut numéro atomique) pour maximiser l'efficacité de détection,
- (ii) un temps de décroissance de scintillation rapide ou une mobilité des charges élevée pour réduire le taux de coïncidences aléatoires et exploiter l'information du temps de vol (résolution en temps),

- (iii) un rendement de production de particules secondaires élevé pour discriminer efficacement les coïncidences diffusées (résolution en énergie),
- (iv) une mesure de la profondeur d'interaction pour s'affranchir au mieux de l'effet de parallaxe.

3.1 Détecteurs à scintillation

La majorité des scanners TEP cliniques utilisent des scintillateurs inorganiques. Le photon de 511 keV incident est converti en lumière visible via le processus de scintillation. Un photodétecteur permet la conversion de ce signal lumineux en une grandeur électrique mesurable proportionnelle à l'énergie déposée par le photon dans le scintillateur.

Les scintillateurs inorganiques possèdent pour la plupart une structure cristalline, dont les niveaux d'énergie accessibles aux électrons se répartissent en bandes. Ces matériaux ont la capacité de piéger les porteurs de charges lors d'un transfert d'énergie ; le plus souvent grâce à la présence d'impuretés dans le cristal qui engendrent la création de niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite et qui vont former des centres dits d'activation ou encore de recombinaison. Lorsque le photon de 511 keV pénètre dans le cristal, il produit des paires électron-trou. Des électrons sont ainsi extraits de la bande de valence vers la bande de conduction du cristal. Les porteurs de charges (électrons et trous) migrent vers les niveaux d'énergie du dopant, où ils se retrouvent piégés. Lors d'une recombinaison électron-trou, un photon de scintillation est émis. Le dopant est choisi de sorte que le scintillateur soit transparent à sa propre lumière de scintillation.

Le cristal conditionne la résolution en temps du détecteur par le biais de son temps de montée et de son temps de décroissance correspondant au temps nécessaire avant la recombinaison électron-trou. D'autre part, le nombre de photons lumineux émis par unité d'énergie déposée dans le cristal, défini comme le rendement de scintillation, détermine la résolution en énergie du détecteur et influence également la résolution en temps. Les caractéristiques des différents cristaux utilisés en TEP sont présentées dans le tableau 1.1.

Le second composant du détecteur est un tube photomultiplicateur (PMT) possédant un temps de montée rapide, une faible dispersion du temps de transit des électrons et un rendement quantique élevé (nombre de photoélectrons produits par photon lumineux). Les développements les plus récents sont orientés vers un scanner TEP compatible avec l'IRM. La sensibilité aux champs magnétiques des PMTs traditionnels a conduit à l'utilisation de photomultiplicateurs au silicium (SiPM), insensibles à la présence d'un champ magnétique, plus compacts et permettant d'obtenir de meilleures résolutions en temps [1.14].

Table 1.1 – Propriétés de différents scintillateurs inorganiques utilisés en TEP [1.7].

	BGO ^a	LSO ^b	LYSO ^c	LaBr ₃ ^d
densité (g/cm ³)	7,1	7,4	7,2	5,3
coef. d'absorption photoélectrique à 511 keV (cm ² /g) [1.4]	0,0556	0,0379	0,0345	0,0116
temps de décroissance (ns)	300	40	50	25
rendement de scintillation (ph./MeV)	6 · 10 ³	29 · 10 ³	25 · 10 ³	61 · 10 ³

^a BGO = germanate de bismuth (Bi₄Ge₃O₁₂)

^b LSO = orthosilicate de lutécium dopé au cérium (Lu₂SiO₅ : Ce)

^c LYSO = oxyorthosilicate de lutécium–yttrium dopé au cérium (Lu_{1,9}Y_{0,1}SiO₅ : Ce)

^d LaBr₃ = bromure de lanthane dopé au cérium (LaBr₃ : Ce)

Pour finir, l'approche *phoswich* permet de réduire l'erreur de parallaxe. Pour cela, deux scintillateurs de temps de décroissance différents sont couplés optiquement pour former un unique détecteur connecté à un PMT commun. La profondeur de l'interaction des photons est déterminée à partir de la différence de temps de décroissance des cristaux. Le scanner ECAT HRRT notamment, exploite la technique du phoswich.

Actuellement, la plupart des scanners TEP utilisent des cristaux à base de lutécium, comme le LSO ou le LYSO, qui possèdent un coefficient d'atténuation élevé et atteignent donc une bonne efficacité de détection, mais ne permettent une résolution en énergie que de l'ordre de 11% à 511 keV [1.7]. Plus récemment, le cristal LaBr₃ couplé à des SiPMs a permis d'atteindre une résolution en temps de 245 ps (CRT, largeur à mi-hauteur) et en énergie de 6,8% à 511 keV, mais son efficacité de détection est plus faible que celle des cristaux LSO et LYSO [1.14].

3.2 Détecteurs à semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont une potentielle alternative aux cristaux scintillants. L'énergie déposée par le photon de 511 keV crée des paires électron-trou qui dérivent vers leurs électrodes respectives grâce à l'application d'un champ électrique, produisant ainsi un courant mesurable. Le principal avantage des détecteurs à semi-conducteurs réside dans la conversion directe de l'énergie du photon en porteurs de charge, ce qui permet d'obtenir une résolution en énergie supérieure à celle des scintillateurs, grâce à leur rendement de production de charge élevé. Avec les détecteurs CdTe et CZT, une résolution en énergie inférieure à 2% à 511 keV a été obtenue [1.6]. Un autre avantage est qu'ils peuvent également être pixelisés pour localiser en 3D la position de l'interaction dans le détec-

Table 1.2 – Propriétés de différents semi-conducteurs utilisés en TEP [1.17].

	CdTe ^a	CZT ^b	TlBr ^c
densité (g/cm ³)	5,85	5,78	7,56
coef. d'absorption photoélectrique à 511 keV (cm ² /g) [1.4]	0,0155	0,0153	0,0555
rendement de production de charge (e ⁻ /MeV)	2 · 10 ⁵	2 · 10 ⁵	1,5 · 10 ⁵

^a CdTe = tellurure de cadmium

^b CZT = tellurure de cadmium zinc (Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te)

^c TlBr = bromure de thallium

teur avec une résolution spatiale inférieure au millimètre. Il existe cependant un certain nombre d'inconvénients liés aux détecteurs à semi-conducteurs pour un scanner TEP clinique comparés aux détecteurs à scintillation : l'efficacité de détection par effet photoélectrique est nettement inférieure, la mobilité des charges (par rapport à un signal lumineux) implique une résolution en temps dégradée et le coût des matériaux de base et de l'électronique de lecture sont plus importants [1.6]. En revanche, leurs excellentes résolutions spatiale et en énergie, ainsi que leur géométrie compacte en font de très bons candidats pour l'imagerie pré-clinique du petit animal.

Récemment, le semi-conducteur TlBr a montré un potentiel d'utilisation intéressant notamment grâce à son efficacité de détection qui dépasse celle des cristaux scintillants (table 1.2) [1.17]. Il a également été montré que l'utilisation de la lumière Cherenkov émise par les électrons produits par le photon de 511 keV dans le TlBr pouvait pallier la faible résolution en temps intrinsèque aux détecteurs à semi-conducteurs en atteignant une résolution de 430 ps (largeur à mi-hauteur) [1.18].

3.3 Détecteurs gazeux

Le potentiel d'utilisation de détecteurs gazeux, et notamment des chambres à plaques résistives, a été étudié dans le cadre de l'imagerie TEP [1.14]. Ces détecteurs sont composés d'un gaz entouré par deux électrodes, dont l'une ou les deux peuvent être résistives. En raison de la faible densité du gaz, les photons de 511 keV interagissent majoritairement dans les électrodes, qui servent alors de convertisseurs. Une multiplication des électrons par avalanche a ensuite lieu dans le gaz. La profondeur d'interaction peut être mesurée avec précision, ces détecteurs sont donc peu sensibles aux effets de parallaxe [1.19]. Leur limite est leur faible efficacité de détection par rapport aux détecteurs solides. Cet inconvénient peut être partiellement compensé en couvrant un angle solide plus grand pour

un scanner TEP "corps total" (2,4 m de long dans la référence [1.19]). La résolution temporelle en coïncidence de ces systèmes est d'environ 300 ps (CRT, largeur à mi-hauteur). Les premiers résultats obtenus en imagerie pré-clinique (petit animal) ont montré une résolution spatiale de 0,4 mm [1.20]. Cependant, cette technique présente d'autres inconvénients, comme le rejet limité des coïncidences diffusées lié à l'absence de mesure de l'énergie des photons.

3.4 Détecteurs liquides

Enfin, l'utilisation de liquide comme milieu de détection pour l'imagerie TEP est également étudiée. Pour cela, on exploite le principe de la chambre à projection temporelle. Des électrons sont produits par ionisation des atomes du milieu de détection, via les interactions avec les photons de 511 keV. Un champ électrique permet de dériver ces électrons qui induisent un signal sur un plan de charge pixelisé, créant ainsi une projection de l'ionisation sur un plan 2D. La troisième dimension est reconstruite en mesurant le temps de dérive des électrons à travers le milieu de détection.

Cette technologie s'appuie notamment sur une propriété du xénon liquide (LXe) qui est de réagir avec les photons par scintillation et par ionisation. Des PMTs détectent les photons de scintillation et mesurent le temps t_0 de détection. Les électrons issus des ionisations secondaires dérivent sous l'action du champ électrique et induisent un signal permettant de mesurer la position 2D d'interaction, l'énergie déposée par le photon et le temps t_1 de collection des charges. Connaissant la mobilité des électrons dans le LXe, la différence de temps entre la détection des photons (t_0) et des charges (t_1) permet de calculer la profondeur d'interaction dans le détecteur.

Les inconvénients du LXe sont :

- (i) un faible coefficient d'atténuation linéique; un grand volume est nécessaire pour maintenir une bonne efficacité de détection,
- (ii) un faible rapport photoélectrique impliquant une reconstruction tenant compte des diffusions Compton précédant l'absorption photoélectrique.

De plus, la forme liquide du xénon n'est disponible qu'à une température inférieure à 165 K à 1 bar, ce qui nécessite un système de cryogénie.

Des alternatives à cette technologie ont été proposées. Il est par exemple envisagé d'exploiter la scintillation et l'effet Cherenkov dans le LXe, et non la dérive des charges qui implique de longs temps de dérive et l'utilisation de hautes tensions. Les simulations annoncent la possibilité d'atteindre des résolutions en temps de l'ordre de 30 à 50 ps (CRT, largeur à mi-hauteur) à condition de détecter efficacement les photons Cherenkov [1.21].

Une autre technologie liée au LXe est l'imagerie à trois photons qui consiste à mesurer la position du radiotraceur dans le corps du patient via la détection simultanée de trois photons émis par un radionucléide spécifique, le ^{44}Sc , qui émet un photon γ et un positron en quasi-coïncidence. Le troisième photon peut être détecté par un télescope Compton fonctionnant comme chambre à projection temporelle remplie de LXe [1.22].

4 Le projet CaLIPSO pour l'imagerie TEP cérébrale

4.1 Le triméthylbismuth

Le projet CaLIPSO propose une alternative à l'état de l'art dans la détection des photons de 511 keV issus de l'annihilation. Inspiré de la chambre à projection temporelle, le détecteur est basé sur une double détection : signal de charge et lumière [1.23]. Le milieu de détection utilisé est le triméthylbismuth (TMBi). Il s'agit d'un liquide organométallique contenant 82% en masse de bismuth. Son coefficient d'atténuation linéique atteint $0,35 \text{ cm}^{-1}$ à 511 keV [1.4], malgré sa faible densité comparée à celle des solides ($2,3 \text{ g/cm}^3$). Le bismuth étant l'élément chimique stable[†] de plus haut numéro atomique ($Z = 83$), son rapport photoélectrique s'élève à 48% en négligeant la diffusion Rayleigh. La figure 1.11 permet de comparer les coefficients d'atténuation linéiques de différents milieux de détection utilisés pour l'imagerie TEP. On remarque que les milieux solides possèdent les coefficients d'atténuation les plus élevés. Cependant, le TMBi présente l'avantage d'avoir la fraction photoélectrique la plus importante.

Le TMBi est un milieu liquide à température ambiante. Il ne nécessite donc pas de système de cryogénie comme le LXe. En revanche, il est modérément toxique, pyrophorique (il s'enflamme au contact de l'air) et très réactif avec les matériaux oxydants. Une atmosphère neutre ou un environnement ultra-vide sont donc indispensables à son utilisation.

4.2 Principe de détection

Lorsque le photon de 511 keV pénètre dans le détecteur, il a une forte probabilité d'interagir par effet photoélectrique avec l'atome de bismuth. Un électron de la couche K est alors éjecté avec une énergie cinétique : $T = h\nu - E_l = 420 \text{ keV}$. Dans le TMBi, ce photoélectron est relativiste et émet un rayonnement Cherenkov détecté par un photodétecteur rapide. D'autre part, le photoélectron dérive grâce à l'application d'un champ

[†]. Pour être exact, la période radioactive du bismuth est de $19 \cdot 10^{18}$ ans.

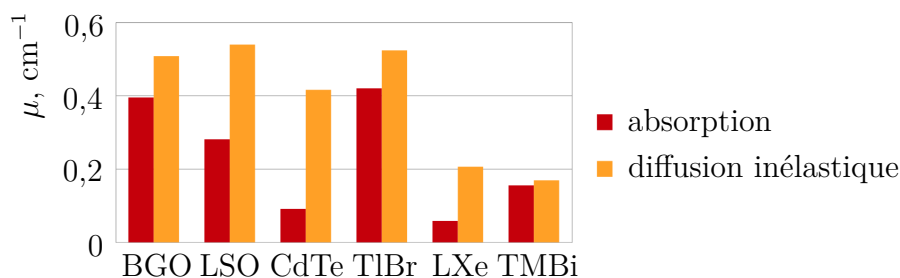


Figure 1.11 – Comparaison des coefficients d'atténuation linéiques à 511 keV par diffusion Compton (jaune) et absorption photoélectrique (rouge) pour différents scintillateurs (BGO, LSO), semi-conducteurs (CdTe, TlBr) et liquides (LXe, TMBi).

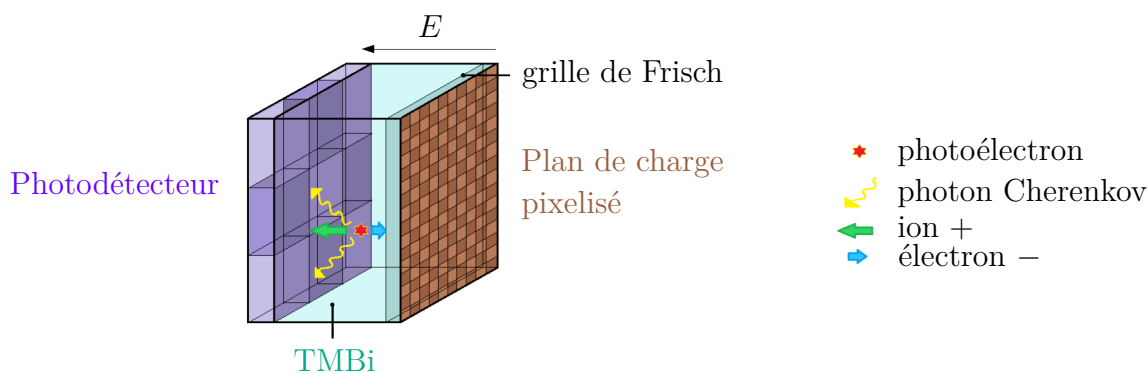


Figure 1.12 – Schéma de principe du détecteur CaLIPSO. Le TMBi liquide permet une double détection : le rayonnement Cherenkov et le signal d'ionisation via la dérive de charge dans un champ électrique E .

électrique et ionise le liquide. Les paires électron-ion ainsi créées traversent une grille de Frisch et induisent un signal sur un plan de charge pixelisé. Le schéma de principe de la double détection est illustré sur la figure 1.12.

Détection optique

Les photons Cherenkov sont détectés par un photodétecteur placé derrière une fenêtre transparente du corps de chambre. Ils permettent de mesurer précisément le temps de détection du photon de 511 keV. L'effet Cherenkov est un processus extrêmement rapide, de l'ordre de quelques picosecondes, nous considérons donc que le temps de détection du premier photon Cherenkov correspond au temps d'interaction du photon de 511 keV dans le détecteur.

Sur la figure 1.12, on peut voir que le photodétecteur est divisé en 9 cellules, chacune d'elles lue par un PMT. C'était la configuration du 2nd démonstrateur optique, dont les

résultats sont décrits dans la référence [1.24]. Le 3^{ème} démonstrateur optique est composé d'un seul photodétecteur qui couvre toute la surface du détecteur. Il s'agit d'un photomultiplicateur à galettes de micro-canaux (MCP-PMT). Ce dernier présente l'avantage d'être très rapide comparé à un PMT traditionnel et moins bruyant qu'un SiPM (plus faible taux de comptage d'obscurité) [1.25]. Il permet donc de détecter efficacement les photons Cherenkov avec une meilleure résolution en temps. La résolution d'un détecteur a été mesurée à 660 ps (largeur à mi-hauteur), et peut être améliorée à 480 ps en optimisant la collection de lumière [1.26]. Cette résolution en temps est conditionnée par la résolution intrinsèque du MCP-PMT qui est dégradée par la queue de distribution du temps de transit des électrons. Mais la contribution majeure à la résolution mesurée est la dispersion des trajectoires des photons Cherenkov dans le TMBi, due à l'épaisseur du détecteur. Un compromis doit donc être trouvé pour optimiser à la fois la résolution en temps et l'efficacité de détection.

Détection ionisation

L'autre partie du détecteur concerne le signal induit par le déplacement des paires électron-ion. Les charges sont mises en mouvement sous l'action d'un champ électrique et atteignent un plan multi-pixelisé placé derrière une grille de Frisch. Le principe de la grille de Frisch est détaillé dans l'annexe A. Celle-ci permet d'affranchir le signal induit par les électrons sur l'anode de la dépendance avec la position d'interaction. Ainsi, la charge induite mesurée est directement proportionnelle à l'énergie déposée par le photon de 511 keV. Cette proportionnalité est décrite par le rendement de production de charge, défini comme le nombre d'électrons libérés pour 100 eV d'énergie déposée dans le milieu. Afin de quantifier la résolution en énergie pouvant être atteinte avec le détecteur CaLIPSO, le rendement de production de charge du TMBi a été mesuré et fait l'objet du chapitre 3 de ce manuscrit.

Le plan de charge multi-pixelisé doit permettre de déterminer la position 2D de l'interaction du photon dans le détecteur. La profondeur d'interaction est estimée grâce au principe de la chambre à projection temporelle. Connaissant la mobilité des électrons dans le TMBi, le retard entre le temps d'interaction du photon mesuré par le détecteur optique et le temps de collection des charges permet de déduire la profondeur d'interaction. Il est donc possible de positionner l'interaction du photon dans le détecteur en 3D avec une résolution spatiale de 1 mm³ d'après les simulations [1.23]. La mobilité des électrons dans le TMBi doit donc être mesurée afin de pouvoir reconstruire la profondeur d'interaction.

4.3 Dans le contexte de l'imagerie TEP cérébrale

L'avantage du détecteur CaLIPSO pour l'imagerie TEP du cerveau réside dans sa haute résolution spatiale de 1 mm^3 combinée à un gain en efficacité par rapport au scanner commercial de référence en imagerie TEP cérébrale, le scanner ECAT HRRT. En effet, ce dernier présente au mieux une résolution spatiale de l'ordre de $(2,3 \text{ mm})^3$. Avec une résolution spatiale de 1 mm^3 , l'image 3D obtenue avec CaLIPSO possédera des voxels dont le volume sera environ 10 fois plus petit. Pour conserver le même rapport signal sur bruit, le nombre de coïncidences détectées dans chaque voxel doit donc être augmenté d'un facteur ~ 10 . Or, le détecteur CaLIPSO permet de reconstruire précisément la profondeur d'interaction du photon incident grâce au principe de la chambre à projection temporelle. Le détecteur est donc peu sensible à l'erreur de parallaxe. Grâce à cela, la couronne de détecteurs pourra être placée au plus près de la tête du patient. Cela permettra d'augmenter l'angle solide de détection et donc l'efficacité géométrique du scanner. Un gain est également apporté par la technique du temps de vol. Celle-ci permet une amélioration du rapport signal sur bruit équivalente à une augmentation de la sensibilité du scanner de gain : $G = 2 \mathcal{D} / (c \cdot \Delta t)$ avec \mathcal{D} le diamètre typique de l'organe étudié, c la vitesse de la lumière et Δt le CRT du scanner. Grâce à la détection rapide des photons Cherenkov dans le détecteur optique de CaLIPSO, un CRT attendu de l'ordre de 150 ps est estimé par simulation. Pour un cerveau de 20 cm de diamètre, le gain en statistique équivalent est donc d'environ 9.

Le potentiel de CaLIPSO associe donc une haute résolution spatiale à une haute efficacité de détection, ce qui en fait un candidat prometteur pour l'imagerie TEP cérébrale. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, d'autres technologies innovantes sont également à l'étude pour atteindre des résolutions spatiales millimétriques, notamment grâce aux cristaux de scintillation [1.12, 1.27] et aux semi-conducteurs [1.17]. Le projet CaLIPSO s'inscrit donc dans un contexte international à forte concurrence aussi bien académique qu'industrielle.

Le cœur du travail mené pendant cette thèse est la détection des charges créées par interaction des photons dans le TMBi. L'objectif est de caractériser les propriétés du TMBi liquide en tant que milieu de détection dans une chambre d'ionisation. Afin de définir les notions nécessaires pour la suite de ce manuscrit, le chapitre suivant décrit le principe de charge induite par le déplacement des porteurs de charges dans une chambre d'ionisation liquide.

Bibliographie

- [1] G.F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, troisième édition, 2000.
- [2] G.B. Saha. Chapter 6 : Interaction of radiation with matter. Dans *Physics and Radiobiology of Nuclear Medicine*. Springer, troisième édition, 2006.
- [3] M.D. Harpen. Positronium : Review of symmetry, conserved quantities and decay for the radiological physicist. *Med. Phys.*, 31(1):57–61, 2004.
- [4] M.J. Berger, J.H. Hubbell, S.M. Seltzer *et al.* XCOM : Photon Cross Section Database (version 1.5). <http://physics.nist.gov/xcom> [consulté le 14/02/2019]. National Institute of Standards and Technology, 2010.
- [5] S. Nicol. *Étude et construction d'un tomographe TEP/TDM pour petits animaux, combinant modules phoswich à scintillateurs et détecteur à pixels hybrides*. Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2010.
- [6] R. Lecomte. Novel detector technology for clinical PET. *Eur. J. Nucl. Med. Mol. I.*, 36(1):69–85, 2009.
- [7] G.B. Saha. Chapter 6 : Performance characteristics of PET scanners. Dans *Basics of PET imaging*. Springer, troisième édition, 2016.
- [8] W.W. Moses. Fundamental limits of spatial resolution in PET. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 648(1):S236–S240, 2011.
- [9] M. Partridge, A. Spinelli, W. Ryder *et al.* The effect of β^+ energy on performance of a small animal PET camera. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 568(2):933–936, 2006.
- [10] J.J. van Sluis, J. de Jong, J. Schaar *et al.* Performance characteristics of the digital Biograph Vision PET/CT system. *J. Nucl. Med.*, 60(7):1031–1036, 2019.
- [11] H.W.A.M. De Jong, F.H.P. Van Velden, R.W. Kloet *et al.* Performance evaluation of the ECAT HRRT : an LSO-LYSO double layer high resolution, high sensitivity scanner. *Phys. Med. Biol.*, 52(5):1505, 2007.
- [12] Y. Lv, X. Lv, W. Liu *et al.* Mini EXPLORER II : a prototype high-sensitivity PET/CT scanner for companion animal whole body and human brain scanning. *Phys. Med. Biol.*, 64(7), 2019.
- [13] M. Daube-Witherspoon, J. Karp, M. Casey *et al.* PET performance measurements using the NEMA NU 2-2001 standard. *J. Nucl. Med.*, 43(10) :1398–1409, 2002.
- [14] S. Vandenberghe, E. Mikhaylova, E. D'Hoe *et al.* Recent developments in time-of-flight PET. *EJNMMI Phys.*, 3(1):3, 2016.

- [15] M. Miller, J. Zhang, K. Binzel *et al.* Characterization of the Vereos Digital photon counting PET system. *J. Nucl. Med.*, 56(3) :434–434, 2015.
- [16] C. Maurizio. State of the art and challenges of time-of-flight PET. *Phys. Medica*, 25(1):1–11, 2009.
- [17] G. Ariño-Estrada, J. Du, H. Kim *et al.* Development of TlBr detectors for PET imaging. *Phys. Med. Biol.*, 63(13):13NT04, 2018.
- [18] G. Ariño-Estrada, G. Mitchell, S. Kwon *et al.* Towards time-of-flight PET with a semiconductor detector. *Phys. Med. Biol.*, 63(4):04LT01, 2018.
- [19] P. Crespo, A. Blanco, M. Couceiro *et al.* Resistive plate chambers in positron emission tomography. *Eur. Phys. J. Plus*, 128(7):73, 2013.
- [20] P. Martins, A. Blanco, P. Crespo *et al.* Towards very high resolution RPC-PET for small animals. *J. Instrum.*, 9(10):C10012, 2014.
- [21] J. Gomez-Cadenas, J. Benlloch-Rodríguez, P. Ferrario. Monte carlo study of the coincidence resolving time of a liquid xenon PET scanner, using Cherenkov radiation. *J. Instrum.*, 12(08):P08023, 2017.
- [22] L.G. Manzano, S. Bassetto, N. Beaupere *et al.* XEMIS : A liquid xenon detector for medical imaging. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 787:89–93, 2015.
- [23] D Yvon, J-Ph Renault, G Tauzin *et al.* CaLIPSO : An novel detector concept for PET imaging. *IEEE T. Nucl. Sci.*, 61(1):60–66, 2014.
- [24] E. Ramos, O. Kochebina, D. Yvon *et al.* Efficient and fast 511-keV γ detection through Cherenkov radiation : the CaLIPSO optical detector. *J. Instrum.*, 11(11):P11008, 2016.
- [25] C. Canot, M. Alokhina, P. Abbon *et al.* Development of the fast and efficient gamma detector using Cherenkov light for TOF-PET. *J. Instrum.*, 12(12):C12029, 2017.
- [26] C. Canot. *Détecteur optique Cherenkov de photons 511 keV, rapide et efficace, pour l'imagerie TEP*. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2018.
- [27] É. Gaudin, M. Toussaint, C. Thibaudeau *et al.* Performance simulation of an ultrahigh resolution brain PET scanner using 1.2-mm pixel detectors. *IEEE T. Rad. Plasma Med. Sci.*, 3(3):334–342, 2018.

Principe d'induction du signal dans une chambre d'ionisation liquide

Sommaire

1	Principe d'induction du signal	32
1.1	Chambre d'ionisation à plaques parallèles	33
1.2	Effet du piégeage des électrons	36
2	Modes de fonctionnement d'une chambre d'ionisation	38
2.1	Mode courant	39
2.2	Mode impulsionnel	39
3	Diffusion et recombinaison	41
3.1	Théorie de l'ionisation en colonne de Jaffé	43
3.2	Théorie de la recombinaison initiale d'Onsager	46
	Bibliographie	48

Le signal mesuré dans un détecteur n'est pas dû à la collection des porteurs de charges, mais à l'induction liée au déplacement des porteurs de charge. Une fois que les charges ont atteint les électrodes, le signal s'arrête. Dans ce chapitre, nous présentons le principe d'induction du signal dans une chambre d'ionisation à plaques parallèles, ainsi que les équations décrivant la charge totale induite par le déplacement des électrons dans le cas de la création d'une paire électron-ion isolée ou lors d'une ionisation continue entre les électrodes. Au cours de cette thèse, la chambre d'ionisation sera employée suivant deux modes de fonctionnement : le mode courant qui nous permettra de mesurer le nombre d'électrons libérés par seconde par une source de ^{60}Co (chapitre 3), et le mode

impulsionnel qui nous permettra d'étudier la dérive des charges dans le milieu de détection (chapitre 5). Ces deux modes sont décrits ici succinctement afin de présenter les notions nécessaires aux chapitres suivants. Nous étudions ensuite plus précisément les phénomènes de diffusion et de recombinaison grâce aux théories de Jaffé et d'Onsager. Cette dernière nous permettra d'interpréter les mesures du rendement de production de charge effectuées avec la chambre d'ionisation en mode courant.

1 Principe d'induction du signal

Afin de définir la notion de *charge induite*, on considère une charge ponctuelle q située à une distance z_0 d'une électrode métallique. Le champ électrique exercé sur la surface conductrice par la charge ponctuelle peut être calculé par la méthode des images (schéma 2.1) [2.1].

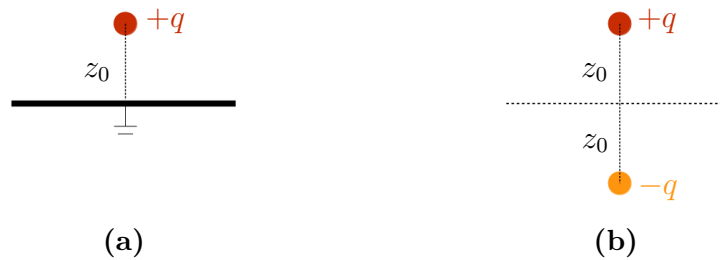


Figure 2.1 – Méthode des images. La surface équipotentielle est remplacée par une *charge image* $-q$ située en $-z_0$ reproduisant ainsi les conditions aux limites du problème.

Selon cette configuration, en tout point M appartenant à la surface métallique, le champ \vec{E} exercé par les charges q et $-q$ est donné par :

$$\vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q}{r^2} \vec{r}_+ - \frac{q}{r^2} \vec{r}_- \right), \quad (2.1)$$

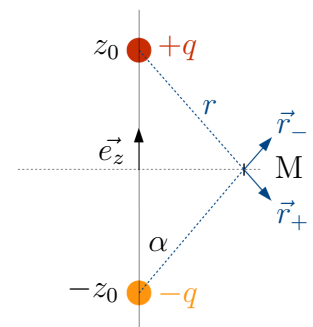
avec ϵ_0 la permittivité du vide de $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m,

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z_0^2}$ la distance entre la charge $\pm q$ et M ,

\vec{r}_\pm le vecteur unitaire dirigé de la charge $\pm q$ vers M .

On obtient un champ résultant exercé par les deux charges normal à la surface métallique, défini par :

$$\vec{E}(x, y) = \frac{q}{2\pi\epsilon_0} \frac{-z_0}{(x^2 + y^2 + z_0^2)^{\frac{3}{2}}} \vec{e}_z. \quad (2.2)$$



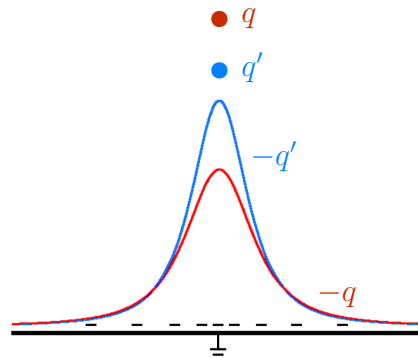


Figure 2.2 – Induction de charge sur un conducteur mis à la terre par une charge q et une charge q' positionnées à différentes distances du conducteur. La densité de charge surfacique induite sur le conducteur dépend de la distance entre la charge et la surface conductrice.

La densité de charge surfacique vaut alors :

$$\sigma(x, y) = \varepsilon_0 E_z(x, y) = \frac{-qz_0}{2\pi (x^2 + y^2 + z_0^2)^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.3)$$

et la charge totale induite sur la surface conductrice :

$$Q = \iint \sigma(x, y) \, dx dy = -q. \quad (2.4)$$

La charge totale induite par une charge ponctuelle q sur une surface métallique infinie est donc égale à $-q$, indépendamment de la distance z_0 . La densité de charge surfacique en revanche dépend de z_0 . Ainsi lorsque la charge q se déplace, la charge totale induite est toujours $-q$, mais sa distribution surfacique est modifiée (figure 2.2).

1.1 Chambre d'ionisation à plaques parallèles

On considère maintenant deux électrodes parallèles séparées par une distance D . Il s'agit de la configuration de base d'une chambre d'ionisation à plaques parallèles. L'espace entre les électrodes est rempli d'un milieu de détection gazeux ou liquide. On suppose que la distance D est petite par rapport à la longueur et à la largeur des électrodes, de sorte que le champ électrique à l'intérieur de la chambre d'ionisation est uniforme et normal aux électrodes, avec une amplitude : $E = V/D$ où V est la tension appliquée entre les électrodes. La vitesse de dérive des charges dans la chambre est donnée par : $v = \mu E$ avec μ la mobilité de la charge dans le milieu de détection.

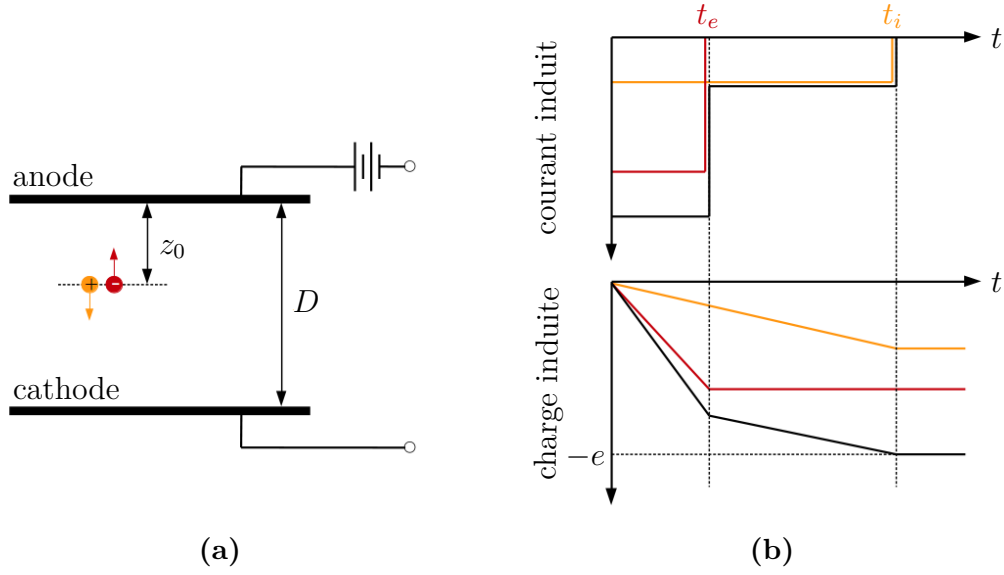


Figure 2.3 – Schéma d'une chambre d'ionisation à plaques parallèles dont le signal est induit par la dérive d'une paire électron-ion générée à une distance z_0 de l'anode (a). Variation en fonction du temps du courant induit (en haut) et de la charge induite (en bas) sur l'anode par le déplacement de la paire électron-ion (b).

Charge induite par une paire électron-ion

Lors d'une interaction entre un photon incident et le milieu de détection, une paire électron-ion est générée. Si on considère que cette interaction a lieu à une distance z_0 de l'anode (figure 2.3.a), l'électron doit parcourir une distance z_0 pour atteindre l'anode, et l'ion une distance $(D - z_0)$ pour atteindre la cathode.

Le courant est induit sur l'anode par la dérive de l'électron et de l'ion et peut être calculé par le théorème de Shockley-Ramo [2.2, 2.3]. Il est constant pendant le temps de dérive des charges. Lorsque l'électron, puis l'ion, atteignent leurs électrodes respectives, le courant devient nul (figure 2.3.b). On obtient :

$$i(t) = i_e(t) + i_i(t) = \begin{cases} -e \left(\frac{v_e}{D} + \frac{v_i}{D} \right) & \text{pour } t < t_e, \\ -e \frac{v_i}{D} & \text{pour } t_e < t < t_i, \\ 0 & \text{pour } t > t_i, \end{cases} \quad (2.5)$$

avec $i_{e/i}$ le courant induit par la dérive de l'électron ou de l'ion,

e la charge élémentaire de $1,6 \cdot 10^{-19}$ C,

$v_{e/i}$ la vitesse de dérive de l'électron ou de l'ion,

D la distance entre les électrodes,

$t_e = \frac{z_0}{v_e}$ le temps nécessaire pour que l'électron atteigne l'anode,

$t_i = \frac{D - z_0}{v_i}$ le temps nécessaire pour que l'ion atteigne la cathode.

La charge induite sur l'anode par le déplacement de la paire électron-ion peut être obtenue par intégration du courant. On obtient :

$$Q(t) = Q_e(t) + Q_i(t) = \begin{cases} -e \left(\frac{v_e}{D} + \frac{v_i}{D} \right) t & \text{pour } t < t_e, \\ -e \left(\frac{z_0}{D} + \frac{v_i}{D} t \right) & \text{pour } t_e < t < t_i, \\ -e & \text{pour } t > t_i. \end{cases} \quad (2.6)$$

La charge induite par l'électron augmente linéairement avec le temps jusqu'à ce que l'électron atteigne l'anode, après quoi elle reste constante. De même, la charge induite par l'ion positif augmente linéairement avec le temps, mais avec une pente plus faible en raison de la plus faible vitesse de dérive de l'ion. Lorsque l'ion et l'électron ont atteint leurs électrodes respectives, la charge totale induite sur l'anode est égale à la charge générée dans le détecteur, soit $-e$. Chaque type de charge contribue partiellement à la charge totale induite en apportant une part complémentaire dépendant de la position d'interaction z_0 :

$$Q_e^{\text{tot}} = -e \frac{z_0}{D}, \quad (2.7a)$$

$$Q_i^{\text{tot}} = -e \left(1 - \frac{z_0}{D} \right). \quad (2.7b)$$

La figure 2.3.b représente les contributions de l'électron et de l'ion au courant et la charge induits sur l'anode en fonction du temps.

Charge induite par une ionisation continue

Certaines particules traversent le liquide en le ionisant de manière continue d'une électrode à l'autre. C'est le cas notamment des muons cosmiques. Le courant induit diminue alors au fur et à mesure que les charges créées le long de la trace sont collectées,

puis s'annule après collection des charges (figure 2.4.b). Ainsi, le courant induit sur l'anode par les contributions des électrons et ions positifs est défini par :

$$i_e(t) = -Ne \frac{v_e}{D} \left(1 - \frac{v_e}{D} t\right) \quad \text{pour } t < T_e, \quad (2.8a)$$

$$i_i(t) = -Ne \frac{v_i}{D} \left(1 - \frac{v_i}{D} t\right) \quad \text{pour } t < T_i, \quad (2.8b)$$

avec N le nombre de paires électron-ion créées au passage de la particule ionisante,

$$T_e = \frac{D}{v_e} \quad \text{le temps de dérive de l'électron de la cathode à l'anode,}$$

$$T_i = \frac{D}{v_i} \quad \text{le temps de dérive de l'ion de l'anode à la cathode.}$$

La charge induite peut encore une fois être calculée par intégration du courant sur le temps :

$$Q_e(t) = -Ne \frac{v_e}{D} \left(t - \frac{v_e}{D} t^2\right) \quad \text{pour } t < T_e, \quad (2.9a)$$

$$Q_i(t) = -Ne \frac{v_i}{D} \left(t - \frac{v_i}{D} t^2\right) \quad \text{pour } t < T_i. \quad (2.9b)$$

L'ionisation ayant lieu sur tout le parcours de la particule, la charge induite ne dépend plus d'une position d'interaction z_0 . Chaque type de charge contribue de façon équivalente à la charge totale induite sur l'anode :

$$Q_e^{\text{tot}} = Q_i^{\text{tot}} = -\frac{Ne}{2}. \quad (2.10)$$

La somme de ces contributions vaut bien $-Ne$, correspondant à la charge totale générée dans le détecteur.

1.2 Effet du piégeage des électrons

Le piégeage des électrons libres correspond à la capture, momentanée ou non, d'un électron par une impureté électronégative. Le résultat de cette capture est la conversion d'un électron à haute mobilité en un ion négatif. A cause de ce phénomène, les électrons possèdent un temps de vie τ correspondant au temps au bout duquel le nombre d'électrons libres est diminué d'un facteur e . La densité d'électrons n_e dans le milieu s'exprime alors [2.4] :

$$\begin{aligned} dn_e &= -n_e \frac{dt}{\tau}, \\ n_e(x, t) &= n_e^0(x_0, t_0) e^{-t/\tau}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

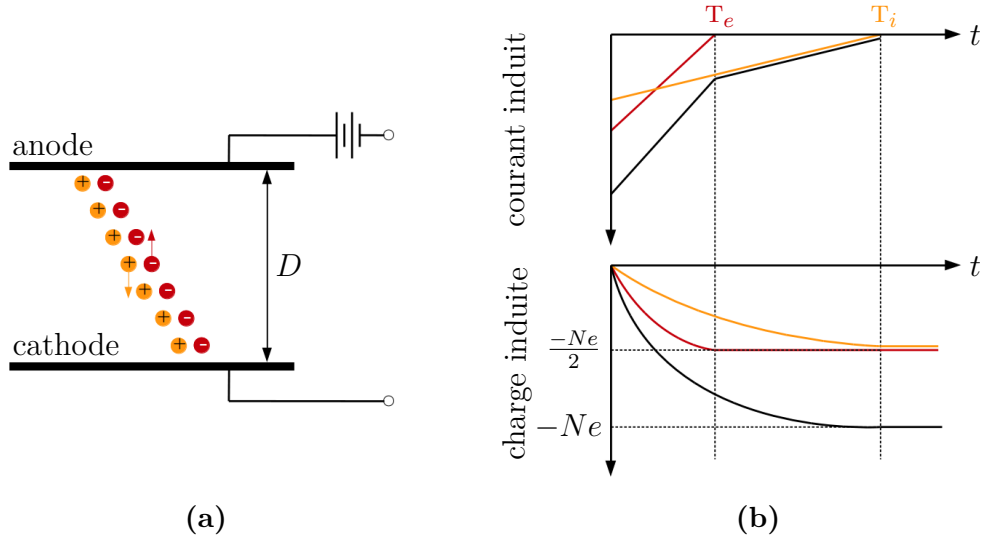


Figure 2.4 – Chambre d’ionisation à plaques parallèles dont le signal est induit par la dérive d’une trace d’ionisation continue (a). Variation en fonction du temps du courant induit (en haut) et de la charge induite (en bas) sur l’anode par le déplacement des électrons et des ions (b).

avec n_e^0 la densité d’électrons initialement créés par ionisation. Le courant et la charge induits par le déplacement d’un électron ayant un temps de vie τ deviennent alors pour $t < t_e$ (figure 2.5) [2.5] :

$$i_e(t) = -e \frac{v_e}{D} e^{-t/\tau}, \quad (2.12)$$

$$Q_e(t) = -e \frac{v_e}{D} \tau (1 - e^{-t/\tau}). \quad (2.13)$$

D’où la charge totale induite sur l’anode par le déplacement de l’électron :

$$Q_e^{\text{tot}} = -e \frac{v_e}{D} \tau (1 - e^{-t_e/\tau}). \quad (2.14)$$

L’amplitude de la charge totale induite sur l’anode par le déplacement de l’électron est donc limitée par son temps de vie τ .

Dans le cas d’une ionisation continue, le courant et la charge induits par le déplacement de la trace d’électrons vers l’anode deviennent pour $t < t_e$:

$$i_e(t) = -Ne \frac{v_e}{D} \left(1 - \frac{v_e}{D} t\right) e^{-t/\tau}, \quad (2.15)$$

$$Q_e(t) = -Ne \frac{v_e}{D} \tau \left[\left(\frac{v_e}{D} t - 1\right) e^{-t/\tau} + \frac{v_e}{D} \tau (e^{-t/\tau} - 1) + 1 \right]. \quad (2.16)$$

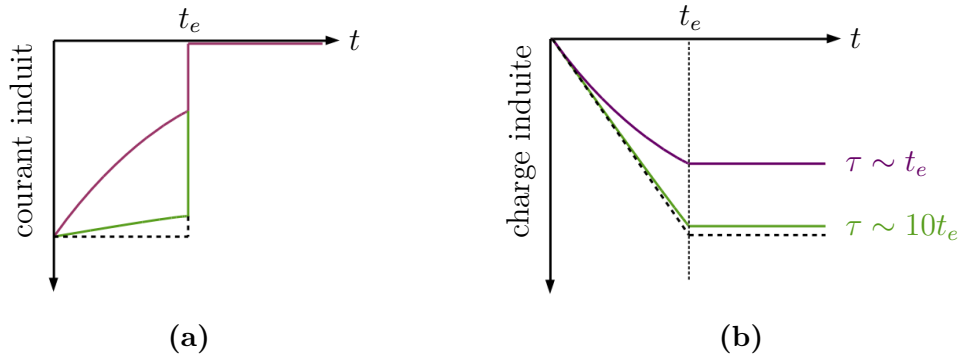


Figure 2.5 – Courant induit **(a)** et charge induite **(b)** sur l’anode par le déplacement d’un électron dont le temps de vie est noté τ . Les courbes violette et verte représentent respectivement les cas $\tau = t_e$ et $\tau = 10 t_e$. La courbe pointillée correspond au cas $\tau \rightarrow \infty$.

D’où la charge totale induite sur l’anode par le déplacement de la trace d’électrons :

$$Q_e^{\text{tot}} = -Ne \frac{\tau}{T_e} \left[1 + \frac{\tau}{T_e} \left(e^{-T_e/\tau} - 1 \right) \right]. \quad (2.17)$$

La charge totale induite par le déplacement de la trace d’électron n’est donc plus égale à $-Ne/2$. Pour limiter le phénomène de piégeage et obtenir un temps de vie des électrons maximal, la quantité d’impuretés électronégatives susceptibles de le diminuer doit être limitée. Le milieu de détection utilisé dans une chambre d’ionisation, qu’il soit gazeux ou liquide, doit donc impérativement être purifié. C’est le thème du chapitre 4.

2 Modes de fonctionnement d’une chambre d’ionisation

Une chambre d’ionisation peut être employée selon deux modes de fonctionnement différents : le mode courant et le mode impulsionnel. En mode impulsionnel, le détecteur est conçu pour enregistrer les impulsions de charge induites par chaque interaction. Tous les détecteurs utilisés pour mesurer l’énergie déposée par les particules individuelles sont exploités en mode impulsionnel. En effet, l’énergie déposée par une particule est généralement proportionnelle à la quantité de charge libérée, via le rendement de production de charge qui sera décrit dans le chapitre 3. Ainsi, en mesurant l’amplitude de l’impulsion de charge induite par la charge libérée par une interaction, on peut en déduire l’énergie déposée lors de l’interaction. D’autres applications ne nécessitent de mesurer que le courant ou le nombre de particules interagissant dans le milieu de détection, et non plus la valeur précise de l’énergie déposée. Dans ce cas, une lecture en courant quasi-continu peut être employé.

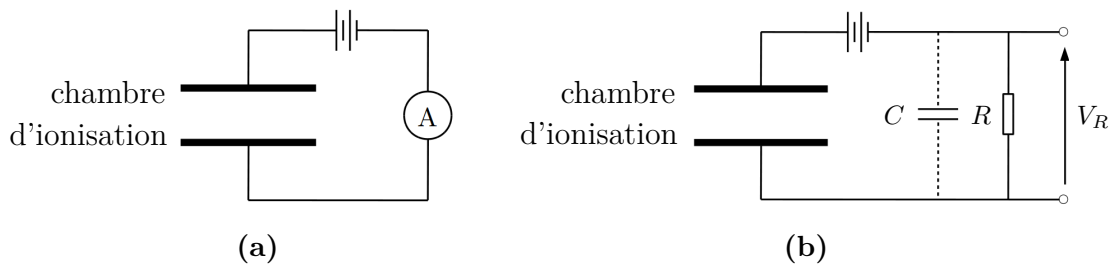


Figure 2.6 – Circuits équivalents d’une chambre d’ionisation fonctionnant en mode courant (a) et en mode impulsionnel (b).

2.1 Mode courant

Lors d’une irradiation continue de la chambre d’ionisation, les paires électron-ion sont également créées de façon continue. En présence d’un champ électrique, la dérive des charges positives et négatives constitue un courant électrique. En supposant une collecte efficace des charges, la mesure de ce courant quasi-continu est une mesure du nombre de paires électron-ion libérées par seconde et donc du taux d’exposition de la chambre. Ainsi l’une des utilisations les plus communes des chambres d’ionisation en mode courant est la mesure de l’exposition aux rayons γ [2.6]. La figure 2.6.a illustre les éléments de base du circuit de mesure. Selon le taux d’exposition et le milieu de détection, le courant mesuré peut être particulièrement faible ($<10^{-12}$ A). Le chapitre 3 traite de la mesure bas bruit du courant induit par une source de ^{60}Co dans une chambre d’ionisation remplie de TMBi.

2.2 Mode impulsionnel

Les chambres d’ionisation peuvent également fonctionner en mode impulsionnel. Chaque particule interagissant dans le milieu de détection donne lieu à une impulsion de charge qui peut être mesurée. Ce mode de détection peut permettre de conserver l’information sur l’amplitude et le temps de montée de l’impulsion de charge, reflétant le temps de dérive de la charge, pour chaque interaction. La forme de l’impulsion produite à partir d’un seul événement dépend des caractéristiques d’entrée du circuit auquel la chambre d’ionisation est connectée. Le circuit équivalent est représenté sur la figure 2.6.b où R représente la résistance d’entrée du circuit et C la capacité équivalente de la chambre d’ionisation et du circuit de mesure. L’impulsion de charge induite sur les électrodes s’établit comme une impulsion de tension à l’entrée du circuit de mesure qui dépend des paramètres de dérive des charges dans le milieu et de la constante de temps RC du circuit

de lecture (figure 2.7).

Si la constante de temps est très faible par rapport aux temps de dérive des charges, alors le courant circulant dans la résistance R est essentiellement égal à la valeur instantanée du courant circulant dans la chambre d'ionisation. On parle alors de lecture "en courant". Si la constante de temps est plus grande que le temps de dérive des charges, alors le courant est intégré sur la capacité C . La charge intégrée se déchargera finalement sur la résistance R , conduisant à une tension :

$$V_R(t) = \frac{Q_{\text{tot}}}{C} e^{-t/RC}, \quad (2.18)$$

avec Q_{tot} la charge totale induite dans la chambre d'ionisation. L'amplitude V_{max} de l'impulsion est alors directement proportionnelle à la charge totale générée dans le détecteur :

$$V_{\text{max}} = \frac{Q_{\text{tot}}}{C}. \quad (2.19)$$

Dans le cas où la constante de temps est comparable ou inférieure au temps de dérive des charges ($RC \leq t_i$), l'impulsion de tension décroît avant d'avoir atteint sa valeur maximale. Dans ce cas l'amplitude de l'impulsion n'est plus proportionnelle à la charge totale générée.

Les valeurs de mobilités des électrons et des ions reportées par Schmidt (1993) [2.7] indiquent un ordre de grandeur $\mu_i \sim 10^{-5} \mu_e$ dans le cas de liquides proches du TMBi, tels que le tétraméthylsilane et le tétraméthylpentane. Or les temps typiques nécessaires pour collecter les électrons sont de l'ordre de la microseconde. Par conséquent, si un signal d'amplitude reflétant la charge totale des ions et des électrons doit être mesuré, la constante de temps du circuit doit être longue par rapport à $\sim 0,1$ s. Dans ces conditions, l'utilisation de la chambre d'ionisation doit être restreinte à de très faibles taux d'interaction pour éviter l'empilement des impulsions.

Le plus souvent, les chambres d'ionisation en mode impulsionnel sont sensibles uniquement aux électrons. Pour cela, une constante de temps intermédiaire entre le temps de dérive des électrons et le temps de dérive des ions est utilisée. Les ions peuvent ainsi être considérés comme immobiles et seule la contribution des électrons est mesurable. Cependant, la charge mesurée devient alors dépendante de la position d'interaction du photon (équation 2.7a) et ne reflète plus la charge totale générée dans la chambre d'ionisation. Dans ce cas, l'utilisation d'une grille de Frisch, dont le principe de fonctionnement est décrit en annexe A, permet d'affranchir la charge induite par les électrons sur l'anode de la position d'interaction, et donc de mesurer une charge proportionnelle à la charge totale générée dans la chambre d'ionisation. Le détecteur CaLIPSO final fonctionnera en mode impulsionnel sensible uniquement aux électrons et sera doté d'une grille de Frisch.

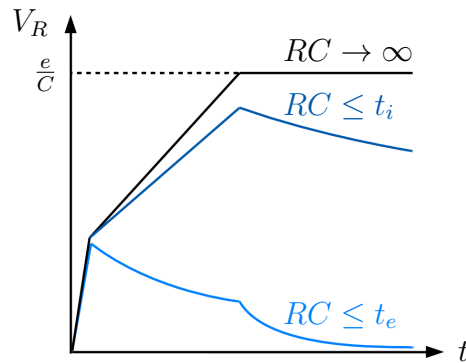


Figure 2.7 – Tension de sortie d’une chambre d’ionisation induite par le déplacement d’une paire électron-ion en fonction la constante de temps RC de circuit de détection.

3 Diffusion et recombinaison

Les atomes ou molécules neutres du milieu de détection sont en mouvement thermique constant. Les ions et les électrons libres créés dans la chambre d’ionisation ont tendance à diffuser loin des régions de haute densité. Ce processus de diffusion est lié à la mobilité des charges, il est donc plus prononcé pour les électrons que pour les ions. Ainsi, un groupe d’électrons considéré comme ponctuel va se propager avec une distribution spatiale gaussienne dont la largeur σ augmente avec le temps par la relation : $\sigma = \sqrt{2Dt}$. Le coefficient de diffusion D peut être approximé par la relation d’Einstein : $D = \mu k_B T / e$. On obtient ainsi pour le tétraméthylsilane un coefficient de diffusion des électrons de $2,3 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Par ailleurs, une collision entre un électron libre et un ion positif peut mener à une recombinaison au cours de laquelle l’électron est capturé par l’ion. Une recombinaison peut également se produire entre un ion positif et un ion négatif formé par le piégeage d’un électron. Un électron est alors transmis de l’ion négatif à l’ion positif. Ces deux cas mènent à la perte d’une paire de charges, qui ne contribue alors plus à la charge totale induite dans la chambre d’ionisation. Le taux de recombinaison est proportionnel au carré de la densité de charge n :

$$\frac{dn}{dt} = -a n^2, \quad (2.20)$$

avec a le coefficient de recombinaison. Si le mouvement des charges est dominé par la diffusion, le coefficient de recombinaison entre un électron et ion positif peut être estimé par la formule de Langevin : $a = e\mu/\varepsilon$. Dans le tétraméthylsilane, il a été mesuré à $9,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$ [2.8], en accord avec la formule de Langevin à 7% près.

Recombinaisons initiale et volumique

Il existe deux types de recombinaison : la recombinaison initiale (ou primaire) et la recombinaison volumique (ou générale). Le premier cas se produit lorsque, après diffusion, l'électron se trouve toujours dans le champ coulombien attractif de son ion parent. Il est alors susceptible de se recombiner avec lui. Ce mécanisme dépend uniquement des conditions locales de formation de paires électron-ion et non du taux de formation des paires dans la chambre d'ionisation. En revanche, dans le cas d'une recombinaison volumique, un ion et un électron provenant d'ionisations indépendantes entrent en collision et se recombinent. Elle est donc plus importante lorsque le taux d'irradiation augmente. Elle est également prédominante dans les gaz en raison de leur faible densité qui permet à l'électron de diffuser plus loin de son ion parent que dans le cas d'un liquide.

Chambre d'ionisation à gaz ou liquide

Dans une chambre d'ionisation, les charges générées sont séparées sous l'action d'un champ électrique afin d'atteindre les électrodes. Si le champ électrique est faible, la recombinaison (initiale et volumique) peut se produire. Le courant d'ionisation augmente alors linéairement avec le champ. Dans le cas d'une chambre d'ionisation à gaz, pour un champ électrique suffisamment élevé, toutes les charges sont séparées et collectées. La recombinaison ne se produit pas et un courant de saturation est observé.

Une caractéristique des chambres d'ionisation liquides est que la recombinaison initiale est toujours présente. Ainsi, la saturation n'est jamais atteinte, comme illustré sur la figure 2.8. La pente aux champs électriques faibles, provoquée par les recombinaisons initiale et volumique, est suivie d'une dépendance linéaire avec le champ électrique avec une pente plus faible. La recombinaison initiale peut donc être réduite par l'application d'un champ électrique, mais elle ne peut pas être annulée.

Un cas particulier existe pour les liquides à haute mobilité électronique, comme les gaz nobles liquéfiés, ionisés par une particule à faible transfert d'énergie linéique (TEL)[†]. Le libre parcours moyen des électrons est 10 fois supérieur à celui dans les liquides organométalliques [2.9]. Ils diffusent donc plus loin et la probabilité de recombinaison initiale est réduite [2.10, 2.11]. Dans ce cas, un courant de saturation est observable, au même titre que dans les gaz.

[†]. Plus le TEL est faible, plus une petite quantité d'énergie est cédée sur une grande distance.

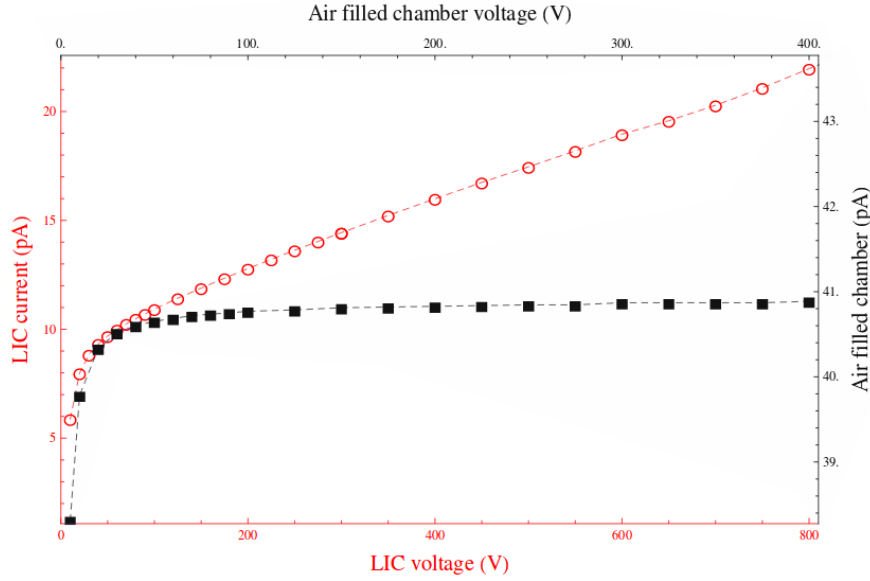


Figure 2.8 – Relation courant-tension dans une chambre d’ionisation remplie d’air à la pression atmosphérique (carrés noirs) et dans une chambre d’ionisation liquide (LIC) remplie de 2,2,4-triméthylpentane, aussi appelé iso-octane (cercles rouges) [2.12].

3.1 Théorie de l’ionisation en colonne de Jaffé

Jaffé, étant principalement intéressé par l’ionisation dans les gaz denses, a exposé en 1913 le modèle de l’ionisation en colonne [2.13]. Le principe est le suivant : lorsqu’une particule fortement ionisante, donc à haut TEL, pénètre dans un liquide, elle libère des électrons le long de sa trajectoire. L’ionisation continue forme alors une colonne autour de la trajectoire de la particule, dont le rayon correspond au libre parcours moyen des électrons. Dans l’hypothèse d’une distribution initiale gaussienne de la densité n_0 des porteurs de charge à une distance r de la trace, on obtient :

$$n_0(r) = \frac{N_0}{\pi b^2} e^{-r^2/b^2}, \quad (2.21)$$

avec N_0 la densité linéaire de charge initiale,

b le rayon moyen de la colonne d’ionisation (libre parcours moyen des électrons).

La colonne s’élargit par diffusion et le nombre d’ions qu’elle contient diminue avec le temps par recombinaison. La variation de la densité n de charges libérées est alors modélisée par un terme de diffusion, un terme de dérive due au champ électrique appliqué et un terme de recombinaison par :

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = \underbrace{D_{\pm} \nabla^2 n_{\pm}}_{\text{diffusion}} \pm \underbrace{\mu_{\pm} E \nabla n_{\pm}}_{\text{dérive}} - \underbrace{a n_+ n_-}_{\text{recombinaison}}, \quad (2.22)$$

avec μ la mobilité de la charge considérée dans le liquide,

$D = \mu k_B T / e$ le coefficient de diffusion,

$a = e\mu/\varepsilon$ le coefficient de recombinaison,

E le champ électrique appliqué.

L'équation de séparation des porteurs de charge a été résolue, entre autres, par Jaffé [2.13], Kramers [2.14] et Thomas et Imel [2.15]. Chacun a apporté une solution différente suivant les approximations utilisées correspondant aux conditions physiques qu'ils ont étudiées. Jaffé a choisi de négliger dans un premier temps le terme de recombinaison (an^2) et a calculé la solution exacte de l'équation 2.22 dans le cas $a = 0$:

$$n_{\pm}^{\text{diff}} = \frac{N_0}{\pi(4D_{\pm}t + b^2)} \exp\left(-\frac{(x \mp \mu_{\pm}Et)^2 + y^2}{4D_{\pm}t + b^2}\right). \quad (2.23)$$

Il a ensuite pris en compte la recombinaison en remplaçant N_0 par une fonction $N(t)$. L'expression de n_{\pm}^{diff} a été ré-introduite dans l'équation 2.22 afin d'obtenir :

$$N(t) = N_0 \left[1 + \frac{aN_0}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{2\mu^2 E^2 t^2}{4Dt + b^2}\right)}{4Dt + b^2} dt \right]^{-1}, \quad (2.24)$$

avec pour hypothèses $\mu_+ = \mu_-$ et $D_+ = D_-$. Par cette procédure, l'effet de la recombinaison est surestimé dans les régions où les densités de charge n_+ et n_- sont faibles, et sous-estimé là où elles sont relativement élevées [2.16].

En l'absence de champ électrique ($E = 0$), un temps suffisamment long aboutit à une recombinaison totale des ions. Si un champ électrique est appliqué, N ne tend plus vers 0 lorsque $t \rightarrow \infty$ mais vers une constante $N_{\infty}(E)$ qui représente le nombre d'ions par unité de longueur de la colonne, extraits par le champ électrique, et pouvant donc atteindre les électrodes. En définissant la probabilité pour les ions d'échapper à la recombinaison par $\phi = N_{\infty}/N_0$, l'équation 2.24 devient :

$$\phi(E, b) = \left[1 + \frac{aN_0}{8\pi D} \sqrt{\frac{\pi}{\zeta}} S(\zeta) \right]^{-1}, \quad (2.25)$$

avec :

$$\zeta = \frac{b^2 \mu^2 E^2}{2D^2} \quad \text{et} \quad S(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-s)}{\sqrt{s\left(1 + \frac{s}{\zeta}\right)}} ds.$$

$S(\zeta)$ tend vers 1 lorsque le champ E augmente, d'où :

$$\phi(E, b) = \left[1 + \frac{aN_0}{4\sqrt{2\pi}b\mu E} \right]^{-1}. \quad (2.26)$$

La théorie de Jaffé décrit efficacement la recombinaison dans les gaz denses irradiés par des particules α [2.17]. Elle s'ajuste également correctement aux données expérimentales obtenues par irradiation de n-hexane liquide par des particules α [2.13].

La correction de Kramers

Kramers (1952) [2.14] a souligné que la théorie de Jaffé n'est plus justifiée dans le cas où l'influence de la recombinaison l'emporte sur les effets de diffusion et de dérive due au champ appliqué. Ce cas se présente notamment dans les liquides, où les densités initiales d'ions sont beaucoup plus grandes que dans les gaz, et en particulier dans les gaz liquéfiés où la diffusion est faible en raison des basses températures [2.16].

Pour démontrer que la recombinaison est le processus dominant, il a comparé les rapports entre les termes de diffusion, de dérive due au champ et de recombinaison. Une modification de la théorie de l'ionisation en colonne de Jaffé a alors été proposée en ignorant le terme de diffusion. Kramers a étudié dans un second temps l'influence de la diffusion dans le cas où l'action du champ électrique est faible comparée à la diffusion ($E \ll kT/eb$). Les équations correspondantes sont décrites dans la référence [2.14].

Le modèle en boîte de Thomas et Imel

Thomas et Imel (1987) [2.15] ont résolu l'équation de séparation des charges dans le cas des gaz nobles liquéfiés, en négligeant la diffusion comme pour la correction de Kramers et en ajoutant l'hypothèse que chaque paire électron-ion est isolée. La vitesse de dérive des ions étant nettement plus faible que celle des électrons, ils ont considéré la mobilité des ions positifs comme nulle. L'équation 2.22 devient alors pour un champ électrique uniforme suivant l'axe z :

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} = -a n_+ n_-, \quad (2.27a)$$

$$\frac{\partial n_-}{\partial t} = \mu_- E \frac{\partial n_-}{\partial z} - a n_+ n_-. \quad (2.27b)$$

Ces équations peuvent être résolues analytiquement en supposant que la distribution initiale de charge est uniforme dans une boîte de dimension Λ . Ils ont déduit la fraction de charge collectée dans les gaz nobles liquéfiés Q/Q_0 :

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{\xi} \ln(1 + \xi), \quad (2.28)$$

avec :

$$\xi = \frac{N_0 a}{4\Lambda^2 \mu_- E},$$

où N_0 est le nombre de charges contenues dans la boîte à l'instant $t = 0$. Ce modèle décrit efficacement la recombinaison dans les gaz nobles liquéfiés, notamment l'argon et le xénon liquides [2.15].

3.2 Théorie de la recombinaison initiale d'Onsager

La théorie de Jaffé-Kramers s'applique efficacement aux ionisations par des particules fortement ionisantes telles que les particules α ou les protons. Dans le contexte de cette thèse, nous souhaitons étudier l'ionisation d'un liquide dense due aux interactions avec des photons. Dans l'hypothèse où toutes les paires électron-ion formées dans le volume de liquide sont isolées lorsque celui-ci est irradié par un rayonnement à faible TEL, toute influence sur l'électron autre que celle de son ion parent peut être négligée. Cette hypothèse se vérifie dans le cas des particules au minimum d'ionisation, pour lesquelles la distance entre deux ionisations consécutives est de l'ordre de 3000 Å dans un liquide hydrocarbure [2.11], tandis que le libre parcours moyen des électrons est très inférieur : $b = 200 \pm 20$ Å mesuré dans l'hydrocarbure tétraméthylpentane [2.18].

Onsager (1938) [2.19] est parti de cette hypothèse et a traité le problème du mouvement brownien d'un électron sous l'influence d'un champ électrique ainsi que du potentiel coulombien attractif de son ion parent. La probabilité $\Phi(r, \Theta, E)$ qu'un électron séparé de son parent par une distance r et dont la direction fait un angle Θ avec le champ électrique E , échappe à la recombinaison initiale est donnée par :

$$\begin{aligned} \Phi(r, \Theta, E) &= e^{-\beta r(1+\cos\Theta)} \int_{r_c/r}^{\infty} J_0 \left\{ 2[-\beta r(1+\cos\Theta)s]^{1/2} \right\} e^{-s} ds \\ &= e^{-r_c/r} e^{-\beta r(1+\cos\Theta)} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(r_c/r)^m}{m!} \frac{[\beta r(1+\cos\Theta)]^{m+n}}{(m+n)!}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

avec $r_c = e^2/4\pi\epsilon k_B T$,

$\beta = eE/2k_B T$,

e la charge élémentaire de $1,6 \cdot 10^{-19}$ C,

ϵ la permittivité diélectrique du liquide,

k_B la constante de Boltzmann de $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K,

T la température,

E le champ électrique appliqué,

J_0 la fonction de Bessel à l'ordre zéro.

La grandeur r_c correspond au rayon critique pour lequel l'attraction coulombienne est égale à l'énergie thermique du milieu.

Terlecki et Fiutak (1972) [2.20] et Mozumder (1974) [2.21] ont éliminé la dépendance en Θ en moyennant la probabilité d'échappement sur une distribution isotrope de $\cos(\Theta)$. Ils ont réarrangé les séries d'Onsager pour obtenir une interprétation plus aisée. Ainsi, d'après le développement proposé par Mozumder :

$$\Phi(r, E) = e^{-r_c/r} \sum_{n=0}^{\infty} (\beta r)^n B_n \left(\frac{r_c}{r} \right), \quad (2.30)$$

où $B_n(x)$ est une fonction polynomiale de degré n avec $B_0 = 1$ et $B_1 = x$ [2.21]. Au premier ordre, la probabilité qu'un électron échappe à la recombinaison initiale augmente donc linéairement avec le champ électrique :

$$\Phi(E) = e^{-r_c/r} (1 + \beta r_c + \dots) = e^{-r_c/r} (1 + \alpha E + \dots), \quad (2.31)$$

avec :

$$\alpha = \frac{\beta r_c}{E} = \frac{e^3}{8\pi\epsilon (k_B T)^2}.$$

La distance initiale r de séparation entre l'électron et l'ion après diffusion n'est pas la même pour toutes les paires créées. Si on note $F(r)$ la fonction de distribution décrivant les distances de séparation électron-ion, la probabilité d'échappement devient :

$$\phi(r, E) = \int_0^{\infty} \Phi(r, E) F(r) dr. \quad (2.32)$$

Mozumder (1974) [2.22] a montré qu'un unique type de fonction de distribution ne suffit pas à décrire tous les milieux, bien que les distributions exponentielle et gaussienne (comme utilisée dans l'équation 2.21) permettent d'ajuster données expérimentales et prédictions théoriques dans la majorité des cas. Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes de recombinaison dans les liquides irradiés, les revues bibliographiques présentées par Mathieu (1966) [2.23] et par Mozumder (1999) [2.24] sont conseillées.

Rendement de production de charge

Le rendement de production de charge est défini comme le nombre d'électrons libérés échappant à la recombinaison initiale pour 100 eV d'énergie déposée dans le milieu de détection. Il s'exprime en fonction de la probabilité qu'un électron échappe à la recombinaison initiale par :

$$G_{fi}(E) = N^{\text{tot}} \phi(r, E) = N^{\text{tot}} \int_0^{\infty} \Phi(r, E) F(r) dr, \quad (2.33)$$

avec N^{tot} le nombre total d'électrons libérés avant recombinaison initiale pour 100 eV d'énergie déposée. Dans le régime linéaire décrit par la théorie Onsager, on obtient alors :

$$G_{fi}(E) = G_{fi}^0 (1 + \alpha E), \quad (2.34)$$

où G_{fi}^0 correspond au rendement de production de charge à champ nul. L'objet du chapitre suivant est de mesurer la variation du G_{fi} du TMBi avec le champ électrique appliqué.

Bibliographie

- [1] J.D. Jackson. Chapter 2 : Boundary-value problems in electrostatics I. Dans *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, troisième édition, 1999.
- [2] W. Shockley. Currents to conductors induced by a moving point charge. *J. Appl. Phys.*, 9(10):635–636, 1938.
- [3] S. Ramo. Currents induced by electron motion. *Proc. IRE*, 27(9):584–585, 1939.
- [4] E. Aprile, R. Mukherjee, M. Suzuki. Measurements of the lifetime of conduction electrons in liquid xenon. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 300(2):343–350, 1991.
- [5] I. Lopes, W.F. Schmidt. Analysis of electronic conduction pulses produced in liquid ionization chambers by high energy radiation. Dans *Ninth International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids*, pages 116–123, Juillet 1987.
- [6] G.F. Knoll. Chapter 5 : Ionization chambers. Dans *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, troisième édition, 2000.
- [7] W.F. Schmidt. Charge carrier energetics and dynamics in nonpolar liquids. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 327(1):83–86, 1993.
- [8] A.O. Allen, R.A. Holroyd. Chemical reaction rates of quasi free electrons in nonpolar liquids. *J Phys Chem*, 78(8):796–803, 1974.
- [9] J.P. Jay-Gerin, T. Goulet, I. Billard. On the correlation between electron mobility, free-ion yield, and electron thermalization distance in nonpolar dielectric liquids. *Can. J. Chem.*, 71(3):287–293, 1993.
- [10] J. Feltesse. Liquid noble gas and warm liquid detectors. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 283(3):375–386, 1989.
- [11] J. Engler. Liquid ionization chambers at room temperatures. *J. Phys. G Nucl. Partic.*, 22(1):1, 1996.
- [12] E. Johansson, J. Andersson, L. Johansson *et al.* Liquid ionization chamber initial recombination dependence on LET for electrons and photons. *Phys. Med. Biol.*, 58(12):4225, 2013.
- [13] G. Jaffé. Zur theorie der ionisation in kolonnen. *Ann. d. Phys.*, 347(12):303–344, 1913.

- [14] H.A. Kramers. On a modification of Jaffe's theory of column-ionization. *Physica*, 18(10):665–675, 1952.
- [15] J. Thomas, D.A. Imel. Recombination of electron-ion pairs in liquid argon and liquid xenon. *Phys. Rev. A*, 36(2):614, 1987.
- [16] A.N. Gerritsen. Ionization by alpha-particles in liquids at low temperatures : 1. Measurements in liquid nitrogen and liquid hydrogen. *Physica*, 14(6):381–406, 1948.
- [17] W.R. Kanne, J.A. Bearden. Columnar ionization. *Phys. Rev.*, 50(10):935, 1936.
- [18] R.A. Holroyd, S. Geer, F. Ptohos. Free-ion yields for several silicon-, germanium-, and tin-containing liquids and their mixtures. *Phys. Rev. B*, 43(11):9003, 1991.
- [19] L. Onsager. Initial recombination of ions. *Phys. Rev.*, 54(8):554, 1938.
- [20] J. Terlecki, J. Fiutak. Onsager's recombination theory applied to liquid alkanes. *Int. J. Radiat. Phys. Ch.*, 4(4):469–478, 1972.
- [21] A. Mozumder. Effect of an external electric field on the yield of free ions. I General results from the onsager theory. *J. Chem. Phys.*, 60(11):4300–4304, 1974.
- [22] A. Mozumder. Effect of an external electric field on the yield of free ions. II The initial distribution of ion pairs in liquid hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 60(11):4305–4310, 1974.
- [23] J. Mathieu, D. Blanc, D. Cartailac *et al.* Les phénomènes de recombinaison ionique dans les diélectriques liquides. *J. Phys. (Paris)*, 27(3-4):246–253, 1966.
- [24] A. Mozumder. Chapter 9 : Electron Escape : The Free-Ion Yield. Dans *Fundamentals of Radiation Chemistry*, pages 285–316. Academic Press, 1999.

CHAPITRE 3

Mesure du rendement de production de charge du triméthylbismuth

Sommaire

1	Définition	52
2	Instrumentation de mesure	52
3	Mesure bas-bruit du courant d'irradiation	56
3.1	Instrumentation bas-bruit	57
3.2	Corrections des courants parasites	58
3.3	Résultats	58
4	Étude de l'énergie déposée par simulation Monte Carlo	61
4.1	Spectres d'énergie déposée dans les liquides	62
4.2	Interactions dans l'environnement du volume sensible de liquide .	63
4.3	Énergie moyenne déposée et erreurs systématiques associées . . .	64
5	Calcul du rendement de production de charge	66
6	Interprétation en termes de chimie quantique	71
6.1	Définition des fonctions de Fukui	71
6.2	Mécanisme de recombinaison	74
6.3	Cas du tétraméthylplomb	74
	Bibliographie	75

Lorsqu'un photon interagit dans une chambre d'ionisation, il crée une paire électron-ion qui dérive grâce à l'application d'un champ électrique. Lors de sa dérive, l'électron primaire ionise à son tour le milieu et libère des électrons secondaires. Le nombre total

d'électrons libérés est proportionnel à l'énergie déposée par le photon incident. Afin de caractériser les propriétés de détection du TMBi, nous proposons de mesurer son rendement de production de charge, défini comme le nombre de paires électron-ion échappant à la recombinaison initiale, libérées pour 100 eV d'énergie déposée dans le liquide.

1 Définition

Lors d'une irradiation continue du détecteur, en supposant une collection efficace des charges et une recombinaison volumique négligeable, le courant mesurable correspond au produit de l'énergie moyenne déposée par seconde et du rendement de production de charge du milieu de détection :

$$I = A \bar{\mathcal{E}} \frac{G_{fi}}{100} e, \quad (3.1)$$

avec I le courant induit par la source radioactive,

A l'activité de la source,

$\bar{\mathcal{E}}$ l'énergie moyenne déposée dans le liquide par désintégration de la source,

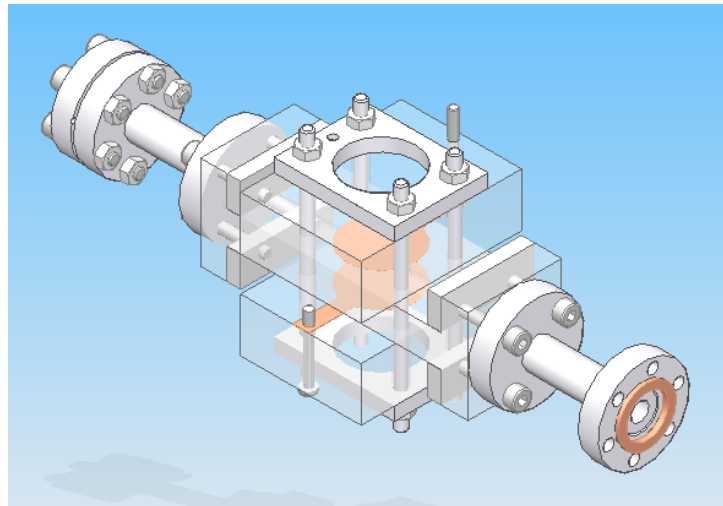
G_{fi} le rendement de production de charge du liquide,

e la charge élémentaire de $1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

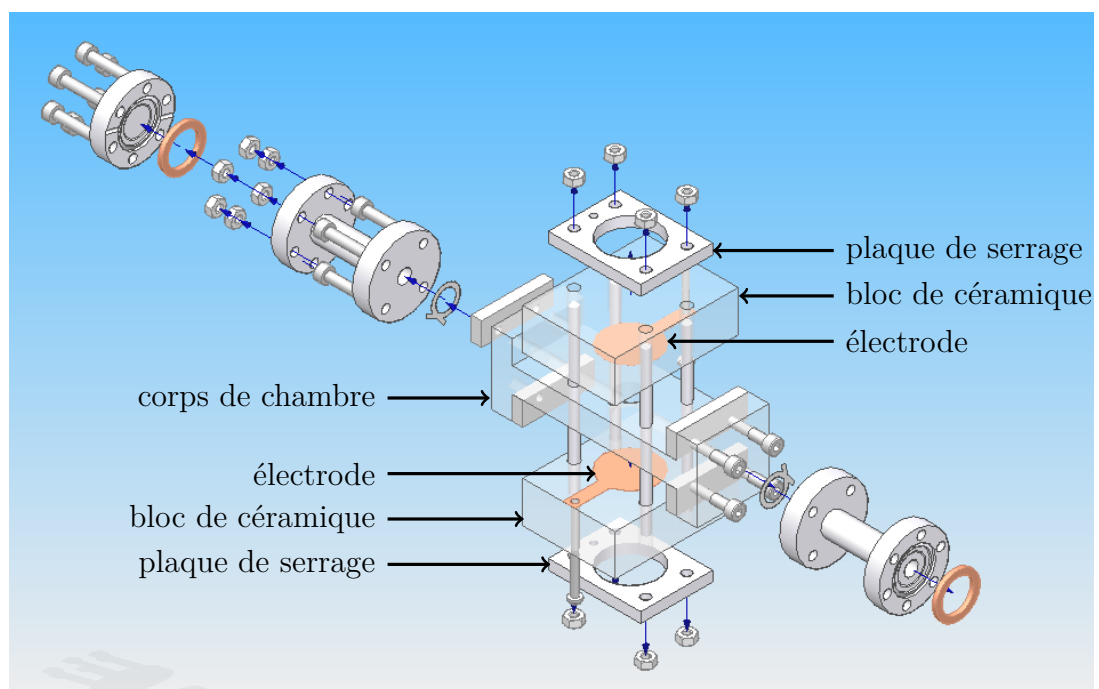
Le rendement de production de charge dépend du milieu de détection utilisé et du champ électrique appliqué. Afin de caractériser la production de charge dans le TMBi, nous avons mis en œuvre une mesure du courant induit par une source de ^{60}Co dans une chambre d'ionisation remplie de TMBi. Le tétraméthylsilane (TMSi), dont le rendement de production de charge fait l'objet de plusieurs publications [3.1–3.7], sert de liquide de référence afin de valider notre appareillage de mesure.

2 Instrumentation de mesure

Le détecteur est une chambre d'ionisation à plaques parallèles composée d'un corps de chambre en céramique Al_2O_3 avec un volume sensible de $1,6 \text{ cm}^3$. Les deux électrodes en acier inoxydable sont espacées de 12 mm. Les éléments sont assemblés suivant une géométrie *en sandwich* autour du volume sensible de liquide avec dans l'ordre : deux électrodes, deux blocs de céramique Al_2O_3 et deux plaques de serrage en acier inoxydable. L'ensemble est maintenu étanche grâce à quatre tiges filetées traversant la chambre d'ionisation et compressant des joints d'étanchéité composés d'étain pur. De part et d'autre du corps de la chambre, des raccords DN 16 CF permettent le montage de la chambre



(a) Vue assemblée



(b) Vue éclatée

Figure 3.1 – Schéma des éléments composant la chambre d'ionisation. Les électrodes sont représentées en orange.

directement sur le système de purification décrit dans le chapitre suivant. Ces éléments sont représentés sur la figure 3.1.

Irradiation par une source de ^{60}Co

Le liquide est irradié par une source de ^{60}Co dont la période radioactive est de 5,272 ans. Ainsi son activité ayant été de 0,81 MBq au début de ma thèse ne sera plus que de 0,55 MBq après trois ans. Il se désintègre en ^{60}Ni via la désintégration β^- (figure 3.2). Le noyau de nickel excité émet deux photons γ avec des énergies de 1,17 et 1,33 MeV. L'électron émis avec une probabilité de 99,88% dont l'énergie maximale est de 318 keV est faiblement pénétrant. Nous considérerons donc qu'il ne traverse pas la capsule de plastique dans laquelle est scellée la source.

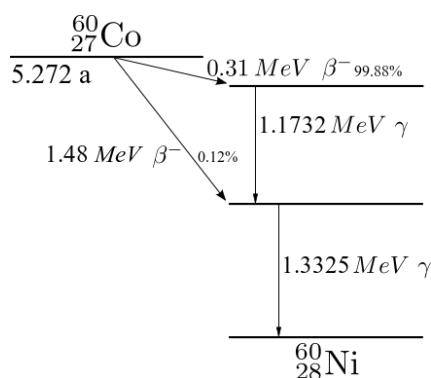


Figure 3.2 – Schéma de désintégration du cobalt 60.

Uniformité du champ électrique

Dans un condensateur plan, les lignes de champs sont courbées en bordure des deux plans chargés. Pour minimiser cet effet et obtenir un champ électrique plus uniforme dans le volume sensible de liquide, le diamètre des électrodes est plus grand que le diamètre du volume sensible.

Afin de visualiser les lignes de champs, nous les avons modélisées via le logiciel COMSOL Multiphysics. Dans le plan longitudinal représenté sur la figure 3.3, les lignes de champ sont déviées par la présence de liquide dans la ligne de remplissage. Les charges générées dans cette zone ne dériveront pas jusqu'à l'anode et la collection de charge ne sera pas complète. Nous avons tenu compte de cet effet dans l'estimation de l'énergie déposée dans les liquides par simulation Monte Carlo (section 4.3).

D'autre part, les électrodes sont disposées de part et d'autre du corps de la chambre d'ionisation de façon anti-symétrique. Cela induit une légère déviation des lignes de

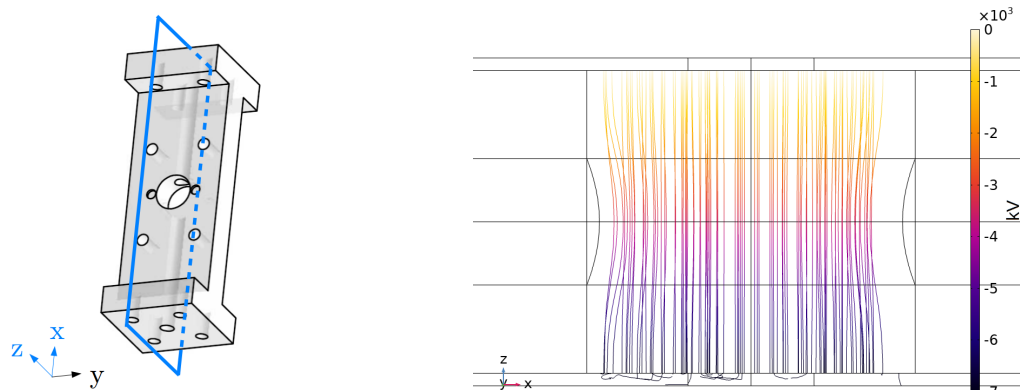


Figure 3.3 – Modélisation COMSOL des lignes de champs dans le volume sensible de liquide dans le plan longitudinal tel que représenté à gauche.

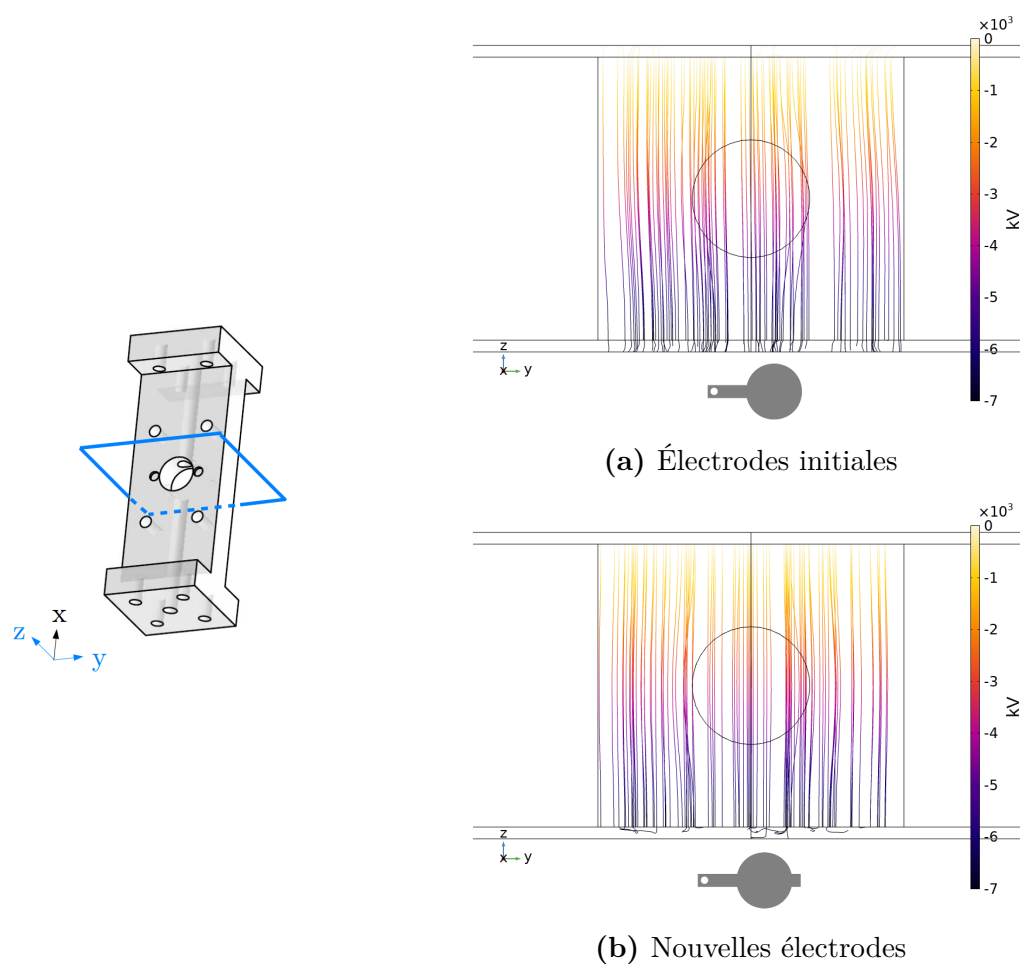


Figure 3.4 – Modélisation COMSOL des lignes de champs dans le volume sensible de liquide dans le plan latéral tel que représenté à gauche.

champs dans le plan latéral représenté sur la figure 3.4.a. Cet effet reste minime mais afin de nous en affranchir, nous avons conçu une géométrie d'électrode permettant de redresser les lignes de champ et d'uniformiser le champ électrique dans le volume sensible (figure 3.4.b).

3 Mesure bas-bruit du courant d'irradiation

L'activité de la source de ^{60}Co étant faible, le courant induit dans le liquide ne vaut que quelques 10 fA. Il est lu sur l'anode par un pico-ampèremètre Keithley 6517B. La haute tension négative est appliquée sur la cathode avec un module CAEN N470. Le schéma électrique est illustré sur la figure 3.5. Un filtre passe-bas atténue le bruit du module d'alimentation. Un second filtre, placé à l'entrée du pico-ampèremètre le protège d'éventuelles décharges dans la chambre d'ionisation. Pour limiter les claquages entre les électrodes et les tiges filetées permettant le serrage de la chambre, une gaine isolante thermorétractable en Téflon entoure chacune de ces tiges.

La chambre d'ionisation est modélisée par un condensateur dont la capacité C peut être estimée par :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{D}, \quad (3.2)$$

avec ε_0 la permittivité du vide de $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m,

ε_r la permittivité relative du milieu diélectrique,

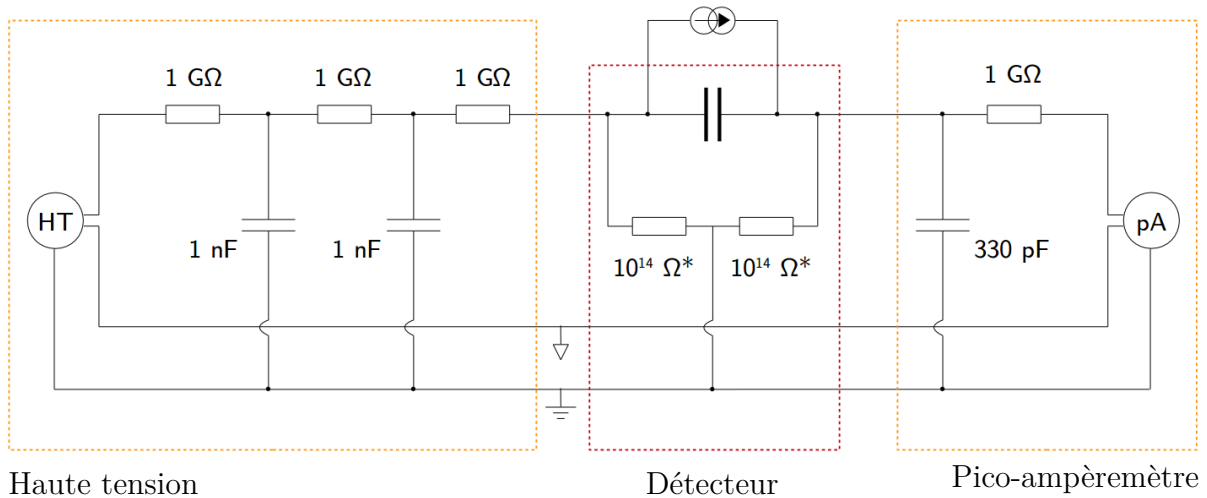
S la surface des électrodes en regard,

D la distance entre les électrodes.

Les électrodes sont séparées par le liquide mais surtout par la céramique du corps de la chambre d'ionisation sur lequel elles s'appuient. La surface couverte par la céramique est au moins quatre fois plus importante que la surface couverte par le liquide. La permittivité diélectrique des liquides étant également plus faible que celle de la céramique, cette dernière contribue majoritairement à la capacité totale de la chambre d'ionisation. On estime par le calcul une capacité de l'ordre de 3 à 4 pF. Nous avons mis en œuvre une mesure de cette capacité à l'aide d'un capacimètre portable de la marque Keysight et avons obtenu :

$$C = 9,4 \text{ pF}.$$

La différence entre la valeur attendue et la valeur mesurée vient notamment de l'estimation des surfaces des électrodes en regard et de l'incertitude sur la valeur de permittivité diélectrique de la céramique. Pour les calculs, nous avons utilisé la valeur de référence : $\varepsilon_r = 10$, mais celle-ci peut varier d'un fournisseur à l'autre.



*ordre de grandeur de la résistance d'isolement des céramiques composant la chambre d'ionisation

Figure 3.5 – Circuit électrique de mesure du courant induit par la source de ^{60}Co dans la chambre d'ionisation. Celle-ci est modélisée par un condensateur et le courant induit par les photons par une source de courant.

3.1 Instrumentation bas-bruit

Sous l'influence du champ électrique, un courant de fuite circule dans les blocs de céramique composant la mécanique de serrage de la chambre d'ionisation. Initialement, la mécanique de serrage de la chambre était composée de plastique PEEK (polyétheréthercétone) qui assurait une excellente tenue mécanique, mais dont le courant de fuite mesuré atteignait 30 pA. Nous avons finalement choisi la céramique Al_2O_3 pour sa compatibilité chimique avec le TMSi et le TMBi et pour sa haute résistivité ($\sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante[†]). Compte tenu de la géométrie de la chambre d'ionisation, on estime l'ordre de grandeur de la résistance d'isolement des céramiques à $4 \cdot 10^{14} \Omega$, ce qui correspond à un courant de fuite pour une tension de 7 kV de l'ordre du pA. Il est donc nécessaire de dériver la majeure partie de ces courants vers la masse, comme illustré sur la figure 3.5.

Atteindre précision et reproductibilité pour des courants faibles et à des champs électriques élevés a constitué un réel défi technologique. Pour cela, la chambre d'ionisation est placée à l'intérieur d'une cage de Faraday en aluminium reliée à la terre. Le taux d'humidité à l'intérieur de la cage est limitée grâce à la présence de gel de silice. Ce dernier est ré-activé après chaque transfert de liquide froid à l'intérieur de la chambre

[†]. Informations fournisseur

d'ionisation afin d'adsorber efficacement la condensation qui se forme à l'extérieur de la chambre. Le montage, notamment des isolants, doit rester propre afin d'éviter la formation de courant de surface sur les céramiques. L'expérimentateur est donc muni de gants lorsqu'il est amené à manipuler la chambre d'ionisation.

Un onduleur stabilise et lisse les imperfections du réseau électrique public (variation de tension et de fréquence, coupures, etc). Pour cela, il est composé de trois parties : (i) un redresseur qui transforme la tension alternative en une tension continue destinée à charger la batterie et à alimenter l'onduleur, (ii) une batterie qui prend le relais en cas de coupure et (iii) un onduleur qui transforme la tension continue délivrée par le redresseur ou la batterie en une tension alternative régulée. Celui-ci est suivi d'un transformateur d'isolement qui permet l'isolation galvanique entre le circuit primaire, le réseau public, et le circuit secondaire, notre appareillage de mesure. Il n'existe aucune connexion électrique entre le circuit primaire et le secondaire : le couplage est uniquement dû à l'induction magnétique. Cette séparation galvanique permet également d'éliminer les bruits haute fréquence induits par l'onduleur grâce à l'ajout d'écrans entre les circuits primaire et secondaire. Un piquet de terre a été installé afin d'obtenir une mise à la terre locale de notre appareillage de mesure, ainsi isolé du réseau public. Dans ces conditions, le courant induit par la source de ^{60}Co peut être mesuré avec une précision $<5\text{ fA}$ pour un champ électrique atteignant 7 kV/cm .

3.2 Corrections des courants parasites

Nous mesurons un courant non nul dans la chambre d'ionisation lorsqu'elle est sous vide ($<1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$). Or le courant dû aux ionisations dans le vide devrait être négligeable. Sur la figure 3.6, ce courant est représenté en fonction du champ électrique. Nous l'interprétons comme une conséquence des ionisations se produisant dans les câbles et dans les matériaux composant la chambre. De plus, on peut remarquer sur la figure 3.6 que le courant à champ nul possède un *offset* (décalage) induit par le pico-ampèremètre. Ainsi, afin d'évaluer le courant d'ionisation produit par les photons dans le liquide, nous avons soustrait pour chaque valeur de tension appliquée, le courant mesuré sous vide ainsi que le décalage à 0 V.

3.3 Résultats

La mesure du courant d'ionisation induit par la source dans le TMSi et le TMBi en fonction de la tension appliquée fournit des résultats répétables et reproductibles. Pour cela, chacune des précautions décrites dans la section précédente s'est avérée indispen-

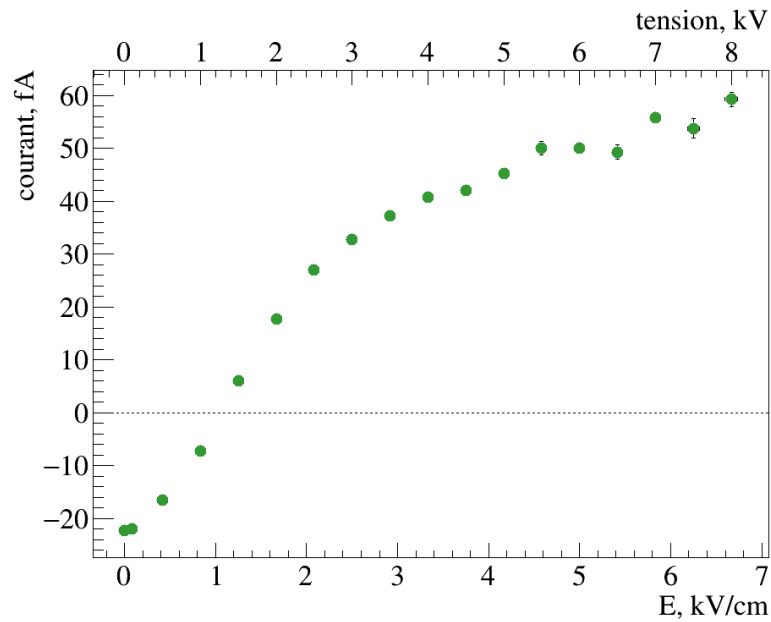


Figure 3.6 – Mesure typique du courant induit par la source de ^{60}Co dans la chambre d'ionisation sous vide ($<1 \cdot 10^{-6}$ mbar) en fonction de la haute tension appliquée. Les barres d'erreur sont plus petites que les marqueurs.

sable. Les résultats sont représentés sur la figure 3.7. Aucune différence significative n'a été observée dans la mesure du courant induit par la source avant et après purification pour le TMSi et le TMBi.

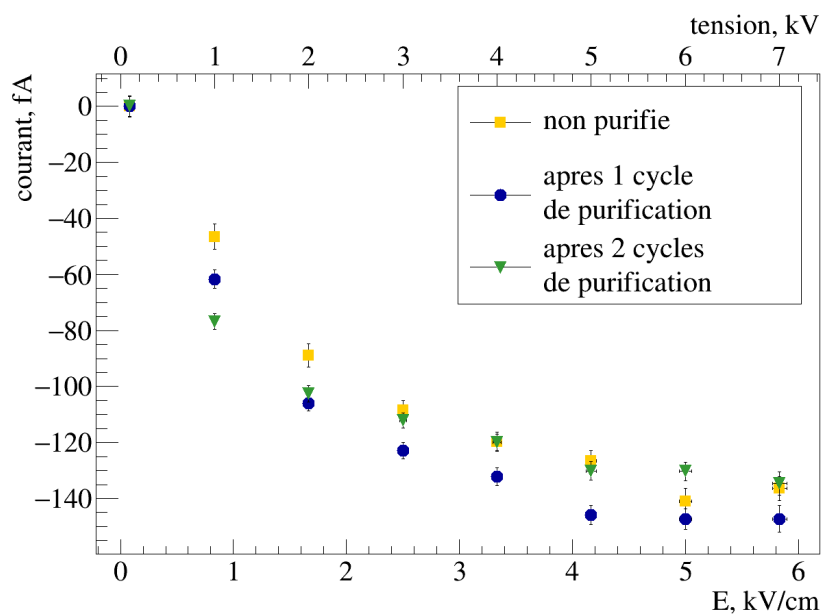
Estimation des incertitudes de mesure

Le courant I induit par la source est obtenu en retranchant le courant I_s mesuré sans la source au courant I_a mesuré avec la source : $I = I_a - I_s$. La précision du pico-ampèremètre est de $\pm(1\% + 5 \text{ fA})$ conformément à sa fiche technique. Les mesures étant acquises les unes immédiatement après les autres, nous faisons l'hypothèse qu'elles sont parfaitement corrélées. L'offset de 5 fA est donc compensé et on obtient une incertitude de mesure u_I définie par :

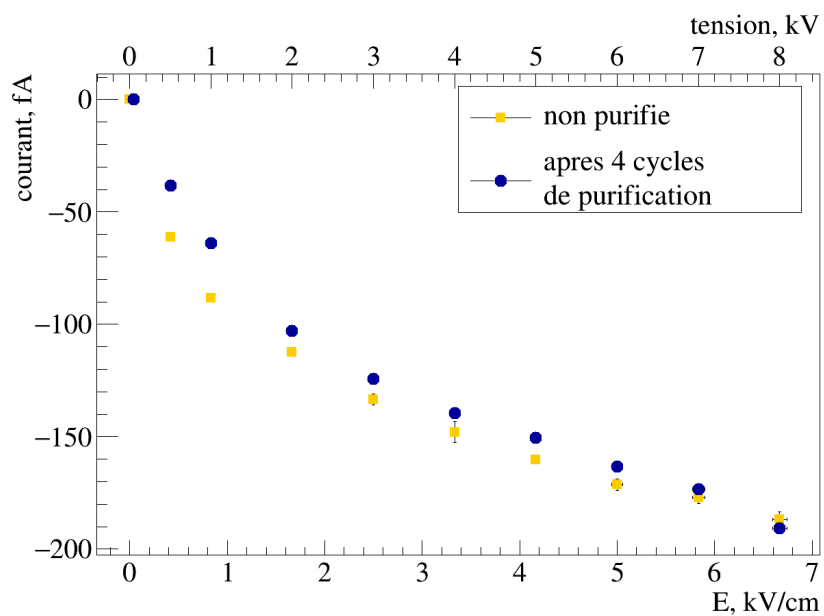
$$u_I^2 = u_{I_a}^2 + u_{I_s}^2 - 2 u_{I_a} u_{I_s},$$

soit : $u_I = u_{I_a} - u_{I_s} = 0,01 \cdot I_a + 5 - (0,01 \cdot I_s + 5) = 0,01 \cdot I.$ (3.3)

Chaque mesure est répétée 10 fois. Le courant final correspond à la moyenne \bar{I} de ces dix mesures. L'incertitude associée $u_{\bar{I}}$ tient compte de l'incertitude statistique $\sigma/\sqrt{10}$ liée à



(a) TMSi



(b) TMBi

Figure 3.7 – Courant induit par la source de ^{60}Co dans la chambre d'ionisation en fonction de la haute tension appliquée avant et après purification des liquides.

la répétition de la mesure et de la précision du pico-ampèremètre :

$$u_{\bar{I}}^2 = \left(\frac{\sigma}{\sqrt{10}} \right)^2 + (0,01 \cdot \bar{I})^2, \quad (3.4)$$

avec :

$$\sigma^2 = \frac{1}{10} \sum_{k=1}^{10} (I_k - \bar{I})^2.$$

Après correction des courants parasites, on obtient un courant d'ionisation I et son incertitude associée u tels que :

$$I(V) = I_\ell(V) - I_v(V) - [I_\ell(0) - I_v(0)], \quad (3.5a)$$

$$u^2(V) = u_\ell^2(V) + u_v^2(V) + u_\ell^2(0) + u_v^2(0), \quad (3.5b)$$

avec V la tension appliquée,

I_ℓ le courant d'ionisation mesuré avec la chambre remplie de liquide,

u_ℓ l'incertitude associée à I_ℓ ,

I_v le courant d'ionisation mesuré avec la chambre sous vide,

u_v l'incertitude associée à I_v .

Les incertitudes de mesure sont moins importantes dans le cas du TMBi car nous avons amélioré l'appareillage de mesure après les mesures avec le TMSi en ajoutant l'onduleur, le transformateur d'isolement et la terre locale, ce qui a permis de réduire notablement le bruit de mesure.

4 Étude de l'énergie déposée par simulation Monte Carlo

Afin d'étudier le dépôt d'énergie dans les liquides, nous avons mis en œuvre une simulation Monte Carlo via GATE [3.8], un logiciel qui encapsule les bibliothèques GEANT4 [3.9] afin de créer une boîte à outils de simulation adaptée au domaine de la médecine nucléaire. Nous l'utilisons pour simuler la géométrie de la chambre d'ionisation dans l'environnement proche du volume sensible de liquide, ainsi que le long du passage des photons émis par la source. Celle-ci est considérée comme ponctuelle, à l'intérieur d'une capsule de plastique positionnée sur la cage en aluminium, soit à environ 50 mm du centre du volume sensible de liquide (représentée en rouge sur la figure 3.8).

Les résultats de la simulation sont stockés dans un arbre ROOT (TTree) incluant les paramètres de chaque particule (primaires et secondaires) entrant dans le volume sensible de liquide. Un code C++ réaffecte au photon γ initial l'énergie déposée par ionisation(s)

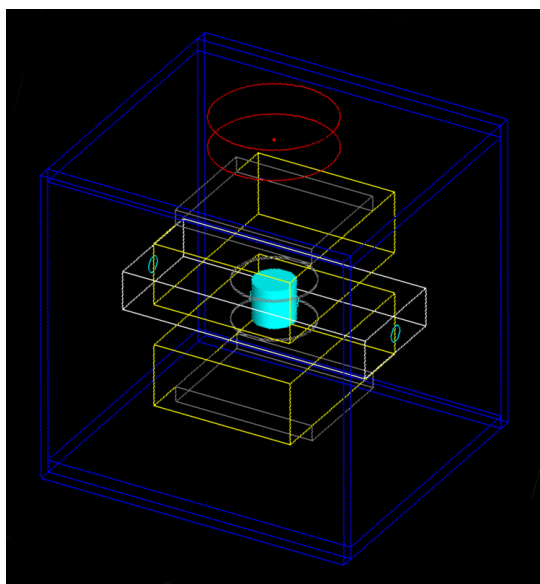


Figure 3.8 – Visualisation de la simulation GATE. Les éléments sont représentés en transparence afin de laisser apparaître le volume sensible de liquide en bleu cyan. La source de ^{60}Co ponctuelle est représentée par un point rouge.

par le ou les électrons secondaires, afin de créer un *catalogue* de dépôts d'énergie contenant la position 3D, le temps d'interaction, l'énergie déposée et par quel processus, pour chaque désintégration de la source.

4.1 Spectres d'énergie déposée dans les liquides

Les spectres d'énergie déposée dans les liquides sont représentés sur la figure 3.9. Les histogrammes représentent l'énergie déposée par les photons ainsi que par les particules secondaires, pour chaque désintégration. Une désintégration correspond à deux photons γ de 1,17 et 1,33 MeV émis en coïncidence temporelle.

Dans le cas du TMSi, la diffusion Compton est prédominante. Cela se traduit sur le spectre d'énergie déposée par deux fronts Compton visibles pour des énergies égales à l'énergie maximale transférable à l'électron par effet Compton (correspondant à un angle de diffusion du photon $\theta = \pi$). Ces deux fronts valent 0,963 et 1,12 MeV respectivement pour les photons de 1,17 et 1,33 MeV.

Dans le cas du spectre d'énergie déposée dans le TMBi, des raies photoélectriques sont présentes. En effet, la section efficace photoélectrique varie en Z^5 , Z étant le numéro atomique [3.10]. L'atome de bismuth dont le numéro atomique vaut $Z_{\text{Bi}} = 83$ favorise donc cet effet par rapport au silicium ($Z_{\text{Si}} = 16$). D'autre part, chacune de ces raies peut

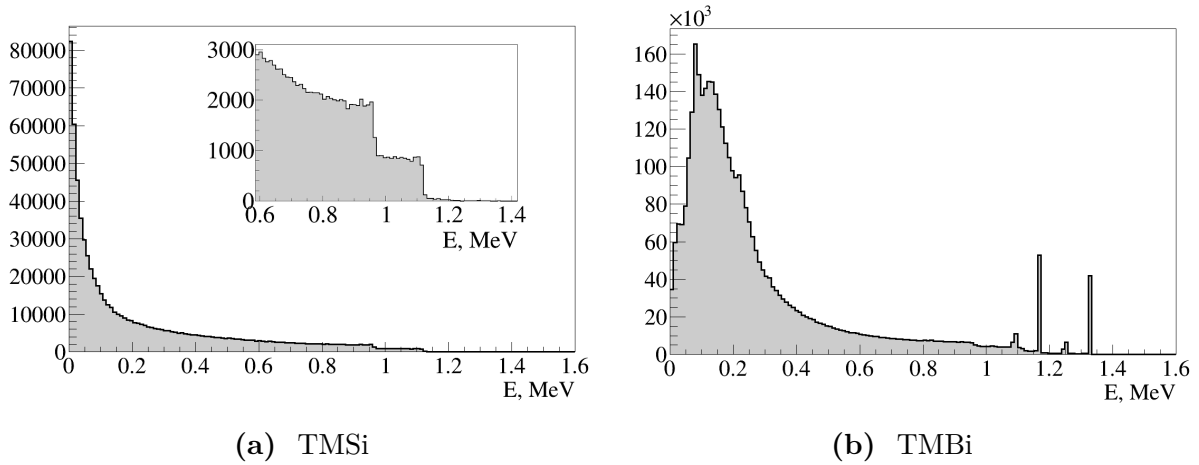


Figure 3.9 – Spectres d'énergie déposée dans les liquides pour 10^9 désintégrations de la source de ^{60}Co calculés par simulation Monte Carlo.

être décomposée en deux contributions :

- (i) une raie dont l'énergie est égale à l'énergie totale du photon, soit 1,17 et 1,33 MeV, correspondant au cas où le photon a déposé toute son énergie dans le liquide,
- (ii) et une raie correspondant au cas où le photon de fluorescence X accompagnant le passage d'un électron de la couche L à la couche K ($\mathcal{E}_K - \mathcal{E}_L = 77\text{ keV}^\dagger$) sort du liquide sans interagir.

Cette seconde raie est moins fréquente que la première car la section efficace photoélectrique varie en $(h\nu)^{-3,5}$ [3.10]. Le photon de fluorescence X ayant une faible énergie, il a une probabilité importante de déposer toute son énergie dans le TMBi. Pour finir, on observe également une raie pour une énergie de 77 keV. Celle-ci correspond à l'énergie déposée par un photon de fluorescence X seul. Ce cas intervient lorsqu'un photon γ interagit dans le TMBi contenu dans la ligne de remplissage de la chambre et que le photon de fluorescence s'en échappe et dépose son énergie dans le volume sensible de liquide. Pour visualiser ce dépôt d'énergie, la figure 3.10 représente la distribution 2D de l'énergie déposée par ces photons dans le volume sensible de liquide. On remarque qu'ils interagissent principalement près de la ligne de remplissage.

4.2 Interactions dans l'environnement du volume sensible de liquide

Une proportion importante des particules qui déposent de l'énergie dans les liquides interagit d'abord dans la céramique composant le corps de la chambre d'ionisation. Dans

[†]. Pour éviter les confusions dans ce chapitre, le champ électrique est noté E et l'énergie \mathcal{E} .

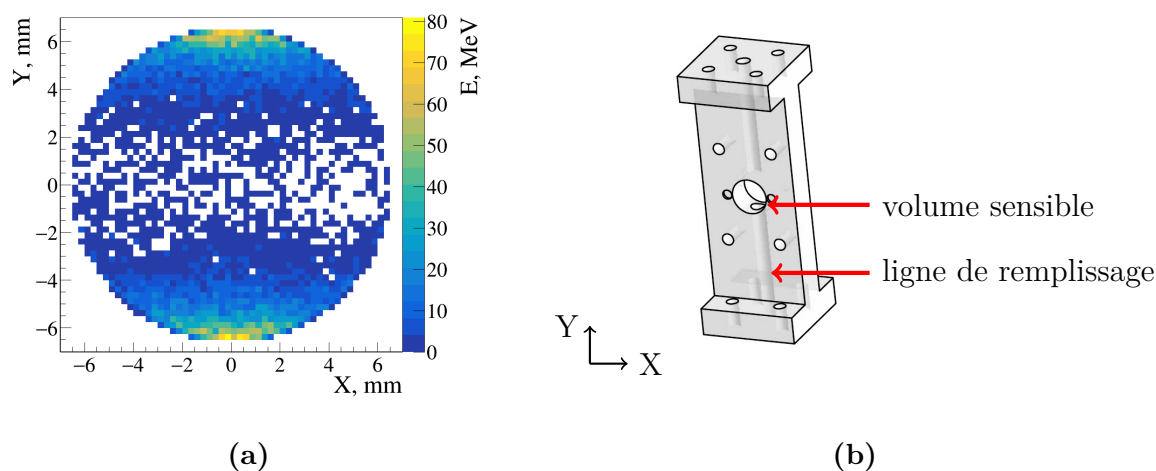


Figure 3.10 – Distribution 2D de l'énergie déposée par les photons de 77 keV dans le TMBi (a) accompagnée d'un schéma du corps de la chambre d'ionisation permettant de visualiser la ligne de remplissage (b).

la céramique Al_2O_3 , l'effet Compton est majoritaire. Les photons diffusés ont un spectre d'énergie continu et une énergie plus faible que les photons émis par la source. La probabilité d'interaction est donc augmentée, ce qui est visible sur la figure 3.9 sous la forme d'un pic large aux basses énergies pour le TMSi et le TMBi.

Les distributions 2D des positions d'interaction (figure 3.11) et des dépôts d'énergie (figure 3.12) démontrent également ce comportement. Dans les deux liquides, les électrons Compton produits dans la céramique interagissent près des bords du volume de liquide. Ceci est nettement visible dans le TMSi : on observe un excès du nombre d'interaction (figure 3.11.a) et du dépôt d'énergie (figure 3.12.a) dans les premiers pixels au bord du volume. Cet excès est également présent dans le TMBi, mais l'énergie déposée par les électrons Compton est négligeable par rapport au dépôt d'énergie des photons Compton. En effet, le libre parcours moyen plus court des photons γ dans le TMBi par rapport au TMSi implique un excès supplémentaire d'interaction près des bords du volume sensible, visible sur la figure 3.11.b. Le dépôt d'énergie correspondant est tout de même modéré en raison de la faible énergie des photons diffusés.

4.3 Énergie moyenne déposée et erreurs systématiques associées

Nous avons estimé l'énergie moyenne déposée dans les liquides à partir des spectres d'énergie déposée 3.9.a et 3.9.b. Le nombre de désintégrations simulé est choisi de sorte à minimiser l'incertitude statistique. L'estimation des incertitudes systématiques prend en

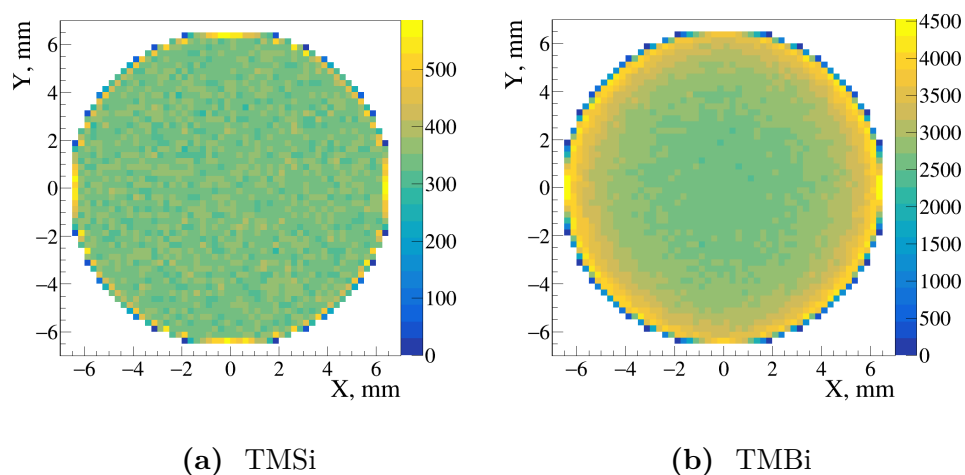


Figure 3.11 – Distribution 2D de la position d'interaction dans les liquides pour 10^9 désintégrations de la source de ^{60}Co calculés par simulation Monte Carlo.

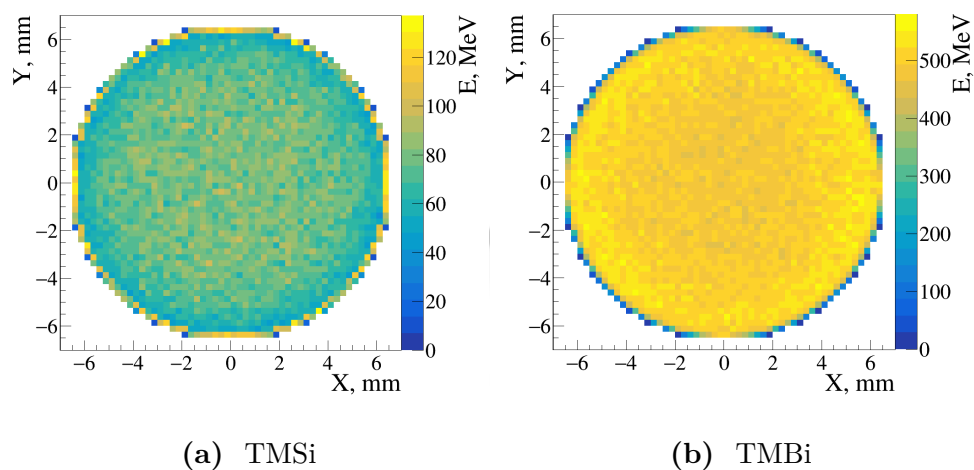


Figure 3.12 – Distribution 2D de l'énergie déposée dans les liquides pour 10^9 désintégrations de la source de ^{60}Co calculés par simulation Monte Carlo.

compte les incertitudes liées à :

- (i) l'épaisseur des joints en étain assurant l'étanchéité entre les électrodes et le corps de la chambre d'ionisation de $0,2 \pm 0,1$ mm après compression. La hauteur de volume sensible vaut donc $h = 12,4 \pm 0,2$ mm. L'énergie moyenne déposée dans les liquides varie linéairement avec h . L'incertitude relative associée vaut donc 1,6%.
- (ii) le diamètre du volume sensible en fonction de la tolérance constructeur du corps de la chambre d'ionisation de $d = 13,00 \pm 0,05$ mm. L'énergie moyenne déposée dans les liquides varie en d^2 . L'incertitude relative associée vaut donc 0,77%.
- (iii) le positionnement du dépôt de la source de ^{60}Co à l'intérieur de la capsule en plastique situé entre 2 et 3 mm du bord de la capsule. La distance entre la source et le centre du volume sensible vaut donc $z = 52,5 \pm 0,5$ mm. L'angle solide, et ainsi l'énergie déposée, varient en $1 - \cos(1/z)$. L'incertitude relative associée vaut donc 1,9%.

La somme quadratique de ces incertitudes vaut 2,6%.

D'autre part, comme nous l'avons évoqué dans la section 2, en raison de la géométrie de la chambre d'ionisation, les lignes de champ électrique sont légèrement déviées au niveau de la ligne de remplissage de liquide. Le signal créé dans ces zones, représentant environ 5% du volume sensible, peut être perdu. Selon la simulation, l'énergie moyenne déposée dans ces régions par désintégration de la source est de $6,6 \pm 0,2$ eV dans le TMSi et de 49 ± 2 eV dans le TMBi. Cette énergie est prise en compte dans le résultat final en tant qu'incertitude systématique.

L'énergie moyenne déposée par désintégration est finalement de $0,164_{-0,012}^{+0,005}$ keV dans le TMSi et de $1,07_{-0,08}^{+0,03}$ keV dans le TMBi. Pour obtenir l'énergie moyenne déposée par seconde, il faut multiplier ce résultat par l'activité de la source. On notera que l'énergie déposée dans le TMBi est $\sim 6,5$ fois plus importante que dans le TMSi. C'est la conséquence de la densité et du rendement photoélectrique élevés du TMBi.

5 Calcul du rendement de production de charge

Finalement, les rendements de production de charge du TMSi et du TMBi purifiés ont été estimés à partir de l'équation 3.1. Ils sont représentés sur la figure 3.13 en fonction du champ électrique. Ces résultats font l'objet d'une publication [3.11].

Dans le cadre de la théorie d'Onsager[†], le rendement de production de charge s'exprime en fonction de la probabilité qu'un électron échappe à la recombinaison initiale Φ

[†]. Ces équations sont décrites dans la section 3.2 du chapitre 2.

intégrée sur les distances initiales r de séparation entre l'électron et son ion parent :

$$G_{fi}(E) = N^{\text{tot}} \int_0^{\infty} \Phi(r, E) F(r) dr, \quad (3.6)$$

avec N^{tot} le nombre total d'électrons libérés avant recombinaison initiale pour 100 eV d'énergie déposée dans le liquide,

$F(r)$ la fonction de distribution des distances de séparation électron-ion après diffusion.

Dans le régime linéaire décrit par la théorie Onsager, on obtient :

$$G_{fi}(E) = G_{fi}^0 (1 + \alpha E) \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{e^3}{8\pi\epsilon (k_B T)^2}, \quad (3.7)$$

avec G_{fi}^0 le rendement de production de charge à champ nul, paramètre libre,
 e la charge élémentaire de $1,6 \cdot 10^{-19}$ C,
 ϵ la permittivité diélectrique du liquide,
 k_B la constante de Boltzmann de $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K,
 T la température.

Afin de décrire le comportement non linéaire du rendement de production de charge pour un champ électrique faible, nous ajoutons un terme décrivant l'efficacité de collection de charge, comme suggéré dans la référence [3.12] :

$$G_{fi}(E) = G_{fi}^0 (1 + \alpha E) \left[1 + \frac{C(1 + \alpha E)}{E^2} \right]^{-1}, \quad (3.8)$$

où C est un paramètre libre. Les résultats ainsi que leurs incertitudes respectives sont résumés dans le tableau 3.1. La constante C vaut $0,29 \pm 0,07$ et $0,33 \pm 0,03$ respectivement pour le TMSi et le TMBi.

Nous avons estimé l'incertitude systématique sur cette mesure en comparant les résultats des ajustements des données avec le terme linéaire de la théorie d'Onsager (équation 3.7) et avec le modèle décrit par l'équation 3.8, combiné à l'incertitude systématique sur l'énergie déposée dans les liquides. L'incertitude statistique reprend les incertitudes de mesure du courant exprimées dans la section 3.3.

Rendement de production de charge à champ nul

Nous avons étudié et représenté sur la figure 3.14, les valeurs du G_{fi}^0 du TMSi reportées dans la littérature [3.1–3.7]. Compte tenu des incertitudes présentées dans le tableau 3.1, on peut en conclure que notre mesure est en accord avec la littérature.

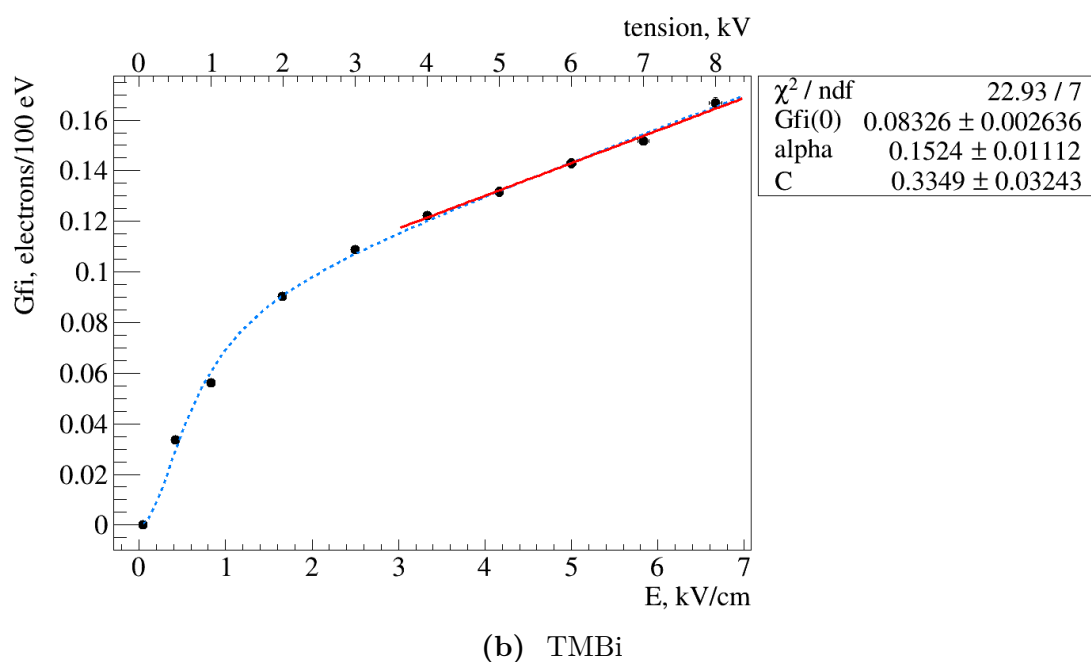
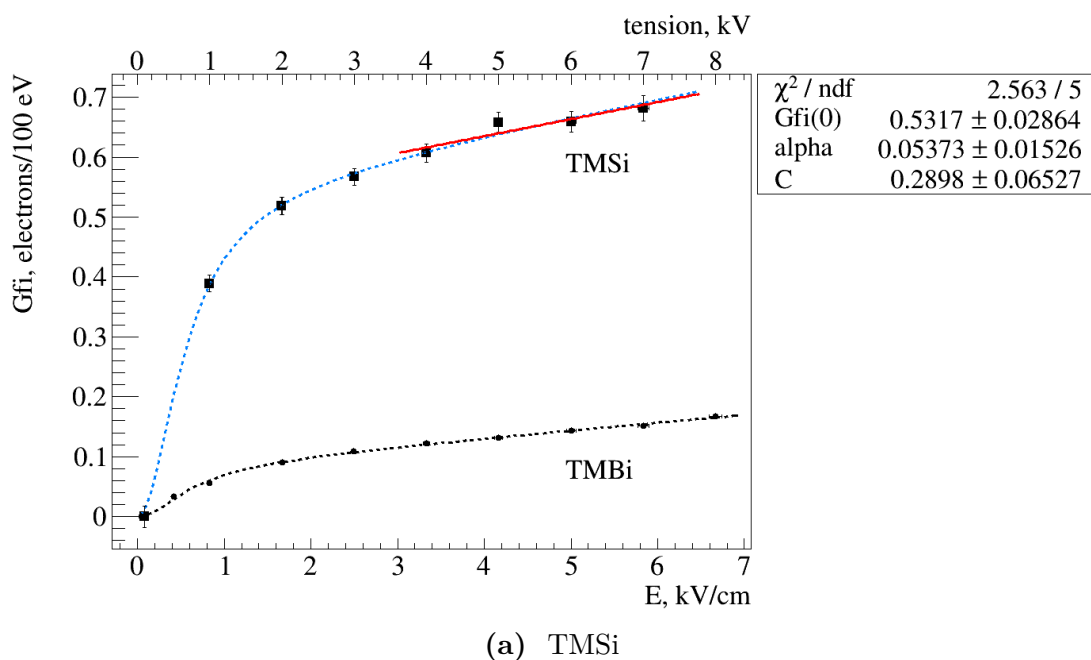


Figure 3.13 – Rendements de production de charge G_{fi} mesurés en fonction du champ électrique E . La ligne bleue pointillée est le résultat du modèle décrit par l'équation 3.8 dont les paramètres d'ajustement sont indiqués à droite. La ligne continue rouge correspond au terme linéaire de la théorie d'Onsager (eq. 3.7). Les barres d'erreur représentent les incertitudes de mesure. La mesure du rendement du TMBi est reportée sur la figure du TMSi pour une comparaison plus aisée des deux rendements.

Table 3.1 – Rendements de production de charge à champ nul et coefficients α mesurés pour le TMSi et le TMBi.

		G_{fi}^0			α (cm/kV)		
		valeur	\pm stat	\pm syst	valeur	\pm stat	\pm syst
Tétraméthylsilane	TMSi	0,53	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	0,05	$\pm 0,02$	$\pm 0,0006$
Triméthylbismuth	TMBi	0,083	$\pm 0,003$	$\pm 0,005$	0,15	$\pm 0,02$	$\pm 0,007$

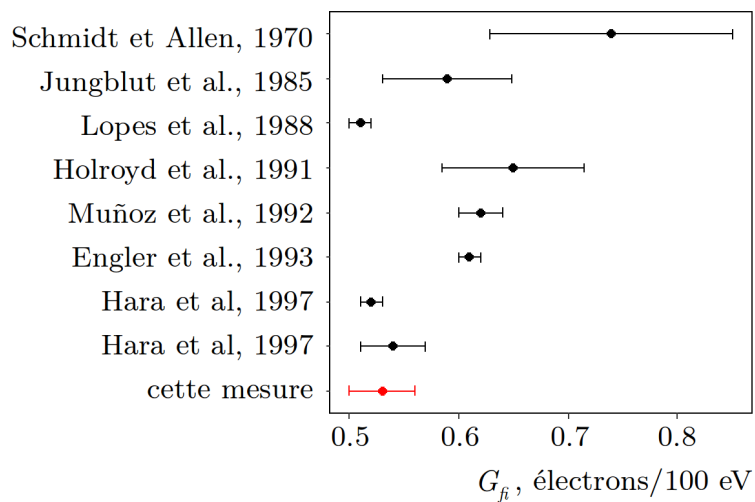


Figure 3.14 – Liste non-exhaustive de rendements de production de charge G_{fi}^0 du TMSi rapportés dans la littérature par ordre chronologique. Notre mesure est représentée en rouge.

Le rendement de production de charge du TMBi s'avère être environ 6 fois inférieur à celui du TMSi. A titre de comparaison, le rendement de production de charge à champ nul d'autres liquides organométalliques est présenté dans le tableau 3.2. Holroyd *et al.* (1991) [3.4] ont montré que les composés tétra-alkyles de même structure moléculaire tétraédrique ont des rendements de production de charge similaires quelle que soit la nature de l'atome central. Nous supposons donc que l'une des raisons du faible rendement du TMBi réside dans sa géométrie moléculaire pyramidale trigonale.

Table 3.2 – Rendement de production de charge à champ nul et mobilité des électrons à température ambiante dans différents liquides organométalliques.

		Permittivité ^a	Densité	Rendement de production de charge ^b	Mobilité ^c
		ϵ_r	d (g/cm ³)	G_{fi}^0	μ (cm ² /(V · s))
Tétraméthylsilane	TMSi	1,92	0,645	0,65	90
Tétraméthylgermane	TMGe	2,01	1,006	0,63	90
Tétraméthylétain	TMSn	2,25	1,31	0,64	70

^a réf. [3.13]

^b réf. [3.4]

^c réf. [3.14]

Confrontation avec la théorie d'Onsager

Le coefficient α est prédit par la théorie d'Onsager : $\alpha = e^3/8\pi\epsilon(k_bT)^2$. Dans le cas du TMSi, la valeur attendue est $0,0588 \pm 0,0008$ cm/kV pour une température de 20 ± 2 °C. Comme indiqué dans le tableau 3.1, notre mesure est compatible avec cette prédiction théorique. Dans le cas du TMBi, la constante diélectrique ϵ_r peut être estimée à partir de son indice de réfraction : $n = 1,58 \pm 0,06$ pour une longueur d'onde de 700 nm [3.15], soit $\epsilon_r = n^2 = 2,5 \pm 0,2$. Nous attendions donc un coefficient α de $0,045 \pm 0,004$ cm/kV pour le TMBi. La valeur mesurée est cependant environ 3 fois plus grande. Ce résultat montre une incapacité de la théorie d'Onsager à décrire les phénomènes de recombinaison dans le TMBi qui se distingue des autres liquides par sa haute densité, son haut numéro atomique et sa géométrie pyramidale trigonale.

6 Interprétation en termes de chimie quantique

Afin de comprendre le comportement de la molécule de TMBi et ses différences avec le TMSi, nous avons fait appel à Jean-Pierre Dognon (NIMBE / CEA Saclay), expert en chimie quantique. Ce dernier a effectué des calculs basés sur la notion de densité électronique sur le TMSi et le TMBi. Afin d'évaluer le rôle de la géométrie pyramidale du TMBi dans son comportement, nous avons également effectué ces calculs sur la molécule de tétraméthylplomb (TMPb) qui possède un atome lourd similaire à celui du TMBi mais avec la même structure tétraédrique que le TMSi.

6.1 Définition des fonctions de Fukui

En général, un ajout d'électrons dans une molécule (sans réarrangement nucléaire, i.e. à potentiel nucléaire $\nu(\mathbf{r})$ constant) va augmenter la densité électronique en chaque point de l'espace, mais de manière non homogène : les sites les plus électrophiles s'enrichiront davantage. De même, lors de la perte d'électrons, tous les points de l'espace seront généralement appauvris, et particulièrement les zones les plus nucléophiles[†]. Les fonctions de Fukui permettent de définir un taux de variation de la densité électronique en tout point de l'espace sous l'effet d'une modification du nombre d'électrons. Elles sont utilisées en chimie quantique pour étudier la réactivité de molécules. D'un point de vue pratique, on calcule, à géométrie fixée, la densité électronique $\rho_n(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} pour un système avec n électrons, et les densités électroniques correspondantes lorsqu'un électron est ajouté : $\rho_{n+1}(\mathbf{r})$ ou retiré : $\rho_{n-1}(\mathbf{r})$. Les fonctions de Fukui peuvent alors s'écrire :

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial n} \right)_{\nu(\mathbf{r})}^+ = \rho_{n+1}(\mathbf{r}) - \rho_n(\mathbf{r}), \quad (3.9a)$$

dans le cas relatif au caractère électrophile de la molécule, et :

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial n} \right)_{\nu(\mathbf{r})}^- = \rho_n(\mathbf{r}) - \rho_{n-1}(\mathbf{r}), \quad (3.9b)$$

dans le cas relatif à son caractère nucléophile. Il est possible de synthétiser l'information contenue dans ces deux fonctions de Fukui en une seule grandeur, appelée descripteur *dual* :

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial n^2} \right)_{\nu(\mathbf{r})} \approx f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}), \quad (3.9c)$$

[†]. Composé chimique attiré par les espèces chargées positivement, par opposition à un composé électrophile.

Table 3.3 – Valeurs de f_k^+ , f_k^- et f_k en ua ($k = \text{Si}, \text{Pb}, \text{Bi}$) pour le TMSi, le TMPb et le TMBi, obtenues en incorporant les effets relativistes, notamment les interactions spin-orbite.

		f_k^+	f_k^-	f_k
Tétraméthylsilane	TMSi	0,065	0,103	-0,038
Tétraméthylplomb	TMPb	0,116	0,146	-0,030
Triméthylbismuth	TMBi	0,390	0,373	0,017

qui décrit la réactivité de la molécule. Cette grandeur est positive dans les zones principalement électrophiles et négative dans les zones principalement nucléophiles.

Fonctions de Fukui condensées

L'information est pour l'instant disponible sous la forme d'une fonction associant une valeur à tout point de l'espace. Il est possible de condenser sur chaque atome l'information apportée par les fonctions de Fukui comme suit :

$$f_k^+ = q_k^{n+1} - q_k^n, \quad (3.10a)$$

$$f_k^- = q_k^n - q_k^{n-1}, \quad (3.10b)$$

$$f_k \approx f_k^+ - f_k^-, \quad (3.10c)$$

où q_k^{n+1} , q_k^n et q_k^{n-1} sont les populations électroniques de l'atome k respectivement dans les systèmes à $n+1$, n et $n-1$ électrons. Dans ces conditions, la fonction de Fukui condensée f_k reflète l'aptitude d'un site atomique k au sein de la molécule à capturer ($f_k > 0$) ou perdre ($f_k < 0$) un électron.

Compte tenu de la forte charge du noyau du bismuth, on s'attend à des effets de relativité importants sur les propriétés électroniques. Les calculs ont donc été effectués en tenant compte des effets relativistes scalaires et du couplage spin-orbite. Le détail de la méthode de calcul numérique est décrit dans la référence [3.11]. Les valeurs obtenues de f_k^+ , f_k^- et f_k ($k = \text{Si}, \text{Pb}, \text{Bi}$) sont données dans le tableau 3.3.

Le bismuth apparaît comme le site le plus nucléophile (plus grande valeur de f^-) mais également le plus électrophile (plus grande valeur de f^+). Ainsi le TMBi a une capacité à perdre un électron plus grande que le TMSi et le TMPb, mais également une capacité à capturer un électron plus importante encore. Le descripteur *dual*, qui reflète le comportement global des molécules, montre que le TMSi et le TMPb ont tendance à perdre un électron (f négatif et valeurs proches) et que le TMBi a tendance à capturer

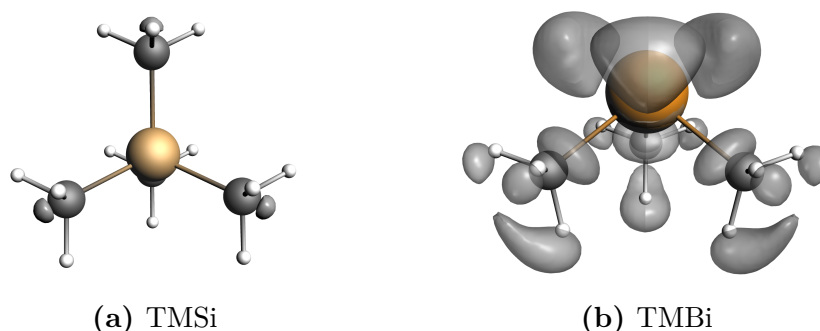


Figure 3.15 – Isosurfaces de la fonction de Fukui $f^+ = 0,0015$ ua représentées en gris.

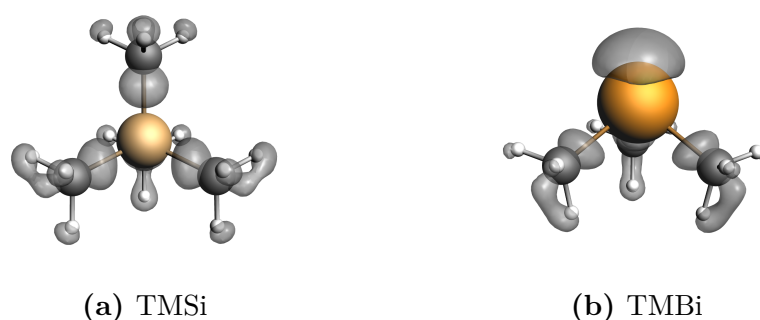


Figure 3.16 – Isosurfaces de la fonction de Fukui $f^- = 0,0050$ ua représentées en gris.

un électron (f positif). Compte tenu de ces résultats, le faible rendement de production de charge du TMBi n'est donc pas seulement lié à la présence d'un atome lourd, mais également à sa structure pyramidale trigonale.

Isosurfaces des fonctions de Fukui

Les isosurfaces des fonctions de Fukui $f^+(\mathbf{r})$ et $f^-(\mathbf{r})$ sont représentées respectivement sur les figures 3.15 et 3.16 pour les molécules de TMSi et TMBi. Elles permettent d'identifier la participation de chaque site de la molécule à son comportement électrophile ou nucléophile. Sur la molécule de TMSi, on observe ainsi que la capture et la perte d'électrons sont contrôlées dans les deux cas par les groupements méthyles (CH_3). Dans le cas du TMBi, les isosurfaces sont localisées sur l'atome de bismuth, ce qui indique que cet atome est un site favorable pour capturer ou perdre un électron. Ce résultat corrobore l'hypothèse que le comportement globalement électrophile de la molécule de TMBi est lié à sa géométrie pyramidale dont l'atome de bismuth est un sommet, par opposition à la géométrie tétraédrique des molécules de TMSi et TMPb pour lesquelles les atomes de silicium et plomb sont situés au centre.

6.2 Mécanisme de recombinaison

Ces résultats tendent à montrer que les électrons sont plus facilement libérés du TMBi que du TMSi. Cependant, la plus grande capacité du TMBi à capturer des électrons compense cet effet. Ainsi lors de l'irradiation du liquide, l'électron initialement extrait d'une molécule de TMBi est susceptible d'être capturé lors de sa diffusion par une autre molécule de TMBi qui devient alors un anion. En raison de la densité élevée du TMBi, la capture de l'électron peut se produire près de son cation parent. Une recombinaison entre l'anion et le cation parent est alors susceptible de se produire, menant à la perte de la charge initialement créée par le rayonnement ionisant. Ce phénomène est analogue à la recombinaison initiale. Il pourrait expliquer la faible valeur de rendement de production de charge mesurée dans notre expérience avec le TMBi, ainsi que l'inefficacité de la théorie d'Onsager à prédire le coefficient α .

6.3 Cas du tétraméthylplomb

Compte tenu des calculs ci-dessus, le TMPb pourrait être une alternative au TMBi. Le numéro atomique élevé du plomb ($Z = 82$) et la densité élevée du TMPb ($1,995 \text{ g/cm}^3$ [3.16]) permettent d'atteindre un coefficient d'absorption photoélectrique comparable, mais sensiblement inférieur, à celui du TMBi : $0,121 \text{ cm}^{-1}$ pour le TMPb et $0,155 \text{ cm}^{-1}$ pour le TMBi pour un photon de 511 keV [3.17]. D'autre part, grâce à sa structure tétraédrique semblable à celle du TMSi, du TMGe et du TMSn, le rendement de production de charge du TMPb sera probablement proche de celui de ces molécules comme discuté précédemment (tableau 3.2).

Cependant, des travaux approfondis sont nécessaires avant d'utiliser le TMPb comme milieu de détection pour l'imagerie TEP. Tout d'abord, la mobilité des électrons et le rendement de production de charge n'ont encore jamais été mesurés et les propriétés optiques jamais étudiées. D'autre part, sa toxicité [3.18] nécessiterait également des protocoles de manipulation appropriés plus compliqués à mettre en œuvre que pour le TMBi.

Conclusion

Nous avons montré que le rendement de production de charge du TMBi est inférieur d'un facteur 6 à la valeur d'autres liquides similaires. Cet effet est lié à la structure pyramidale du TMBi dont l'atome de bismuth représente un centre de capture des électrons. Les porteurs de charge deviennent alors des anions lents formés à proximité des cations primaires et susceptibles de subir une recombinaison. Cette hypothèse implique que les

porteurs de charge induisant le courant mesuré sont principalement les anions échappant à la recombinaison. Pour pouvoir confirmer cette hypothèse, nous souhaitons caractériser la dérive des charges dans le TMBi en mettant en œuvre une mesure en mode impulsionnel. Afin de discerner l'effet de capture des électrons par les molécules de TMBi et l'effet de piégeage des électrons par les impuretés électronégatives, nous devons purifier le liquide.

Bibliographie

- [1] H. Jungblut, W.F. Schmidt. Ionization of tetramethylsilane by ^{60}Co γ -radiation. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 241(2-3):616–617, 1985.
- [2] W.F. Schmidt, A.O. Allen. Free-ion yields in sundry irradiated liquids. *J. Chem. Phys.*, 52(5):2345–2351, 1970.
- [3] M.I. Lopes, K. Masuda, T. Doke. Estimation of the electron lifetime in tetramethylsilane. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 271(3):464–470, 1988.
- [4] R.A. Holroyd, S. Geer, F. Ptohos. Free-ion yields for several silicon-, germanium-, and tin-containing liquids and their mixtures. *Phys. Rev. B*, 43(11):9003, 1991.
- [5] R.C. Muñoz, D. Drijard, A. Ferrando *et al.* On the application of the Onsager theory to the description of the free-ion yield observed in "warm liquids" irradiated by γ -rays. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 69(2-3):293–306, 1992.
- [6] J. Engler, J. Knapp, G. Vater. Electron conduction in methylsilanes and their mixtures. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 327(1):102–106, 1993.
- [7] H. Hara, H. Ohnuma, Y. Hoshi *et al.* A study of energy resolution in a gridded ionization chamber filled with tetramethylsilane and tetramethylgermanium. *Radiat. Meas.*, 29(1):1–8, 1998.
- [8] S. Jan, G. Santin, D. Strul *et al.* GATE : a simulation toolkit for PET and SPECT. *Phys. Med. Biol.*, 49(19):4543, 2004.
- [9] S. Agostinelli, J. Allison, K. Amako *et al.* GEANT4—a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 506(3):250–303, 2003.
- [10] G.F. Knoll. Chapter 2 : Radiation interactions. Dans *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, troisième édition, 2000.
- [11] M. Farradèche, G. Tauzin, J.P. Mols *et al.* Free ion yield of trimethyl bismuth used as sensitive medium for high-energy photon detection. *J Instrum*, 13(11):P11004, 2018.

- [12] J. Pardo-Montero, F. Gómez. Determining charge collection efficiency in parallel-plate liquid ionization chambers. *Phys. Med. Biol.*, 54(12):3677, 2009.
- [13] S. Geer, R.A. Holroyd, F. Ptohos. Search for new room temperature liquids for use in ionization chambers. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 301(1):61–68, 1991.
- [14] W.F. Schmidt. Electron mobility in nonpolar liquids : the effect of molecular structure, temperature, and electric field. *Can. J. Chem.*, 55(11):2197–2210, 1977.
- [15] E. Ramos, O. Kochebina, D. Yvon *et al.* Efficient and fast 511-keV γ detection through Cherenkov radiation : the CaLIPSO optical detector. *J. Instrum.*, 11(11):P11008, 2016.
- [16] D.R. Lide. Physical constants of organic compounds. Dans *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2005.
- [17] M.J. Berger, J.H. Hubbell, S.M. Seltzer *et al.* XCOM : Photon Cross Section Database (version 1.5). <http://physics.nist.gov/xcom> [consulté le 14/02/2019]. National Institute of Standards and Technology, 2010.
- [18] J.E. Cremer, S. Callaway. Further studies on the toxicity of some tetra and trialkyl lead compounds. *Occup. Environ. Med.*, 18(4):277–282, 1961.

CHAPITRE 4

Ultra-purification du triméthylbismuth : enjeux et mise-en-œuvre

Sommaire

1	Enjeux de l'ultra-purification	78
2	Manipulation sous vide poussé	79
2.1	Propreté mécanique	80
2.2	Assemblage en salle propre	81
3	Identifications des impuretés	81
4	Protocole de purification	85
4.1	Les tamis moléculaires zéolithiques	86
4.2	Dimension des filtres	88
4.3	Banc de purification	89
5	Incompatibilité chimique du TMBi	92
6	Validation du protocole de purification	93
	Bibliographie	94

Lorsqu'un électron est libéré d'un atome et dérive grâce à l'application d'un champ électrique, il est susceptible d'être piégé par une impureté électronégative. Le résultat de cette capture est la conversion d'un électron à haute mobilité en un ion lent qui ne contribue plus à une induction rapide du signal. Pour pouvoir mettre en œuvre une mesure des impulsions de charge induites par les électrons, la quantité d'impuretés électronégatives contenues dans le liquide doit être maîtrisée. Dans ce chapitre, nous présentons les tech-

niques de purification employées, ainsi que les enjeux techniques liés à l'utilisation d'un liquide pyrophorique tel que le triméthylbismuth.

1 Enjeux de l'ultra-purification

Comme évoqué dans le chapitre 2, le temps de vie des électrons τ est défini par le temps au bout duquel le nombre d'électrons libres est diminué d'un facteur e . Il dépend de multiples facteurs tels que la nature du milieu de détection et des impuretés électronégatives qu'il contient et est inversement proportionnel à la concentration $[s]$ de ces impuretés [4.1] :

$$\tau = (k_s [s])^{-1}, \quad (4.1)$$

avec k_s la constante de vitesse de la réaction $e^- + S \rightarrow S^-$.

Le TMBi utilisé durant ce projet présente un niveau d'impureté < 5 ppm certifié par le fournisseur JSC Alkyl. Dans le passé, une investigation a été menée sur ce liquide pour identifier les contaminants dont la concentration était inférieure au ppm. Plusieurs analyses par spectrométrie de masse et spectrométrie infrarouge ont été effectuées mais ne sont pas assez sensibles à un niveau d'impureté si faible [4.2]. Ainsi, pour pouvoir valider nos techniques de purification, nous utilisons le TMSi comme liquide de référence.

Notre fournisseur de TMSi est Alfa Aesar, qui certifie une pureté de 99,99 % par une analyse en chromatographie en phase gazeuse (GC). Cela correspond à un niveau d'impureté de l'ordre de 100 ppm. Pour fixer les ordres de grandeur, on utilise par exemple le dioxygène, l'impureté électronégative la plus fréquente. Sa constante de vitesse de réaction dans le TMSi est $k_{O_2} = 6,0 \cdot 10^{11} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [4.3]. La figure 4.1 représente la relation entre la concentration en impuretés en ppm et le temps de vie des électrons dans le TMSi en μs . Un temps de vie des électrons de 10 μs correspond à une concentration en impuretés équivalent dioxygène de l'ordre de 0,02 ppm soit 20 ppb. D'autres impuretés sont connues pour être plus électronégatives encore. C'est le cas notamment du tétrachlorométhane CCl_4 et de l'hexafluorure de soufre SF_6 dont les constantes de vitesse de réaction sont de l'ordre de $10^{14} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ dans le TMSi [4.4]. La concentration en impuretés de ce type doit donc être réduite à un niveau inférieur à 1 ppb.

La purification du liquide de détection représente donc un enjeu majeur. Or l'origine des impuretés est variée. Tout d'abord, les matériaux qui composent le banc de purification et la chambre d'ionisation peuvent dégazer. Une fuite amène également des éléments électronégatifs contenus dans l'air. Pour travailler dans de bonnes conditions de vide, les matériaux doivent donc satisfaire une propreté mécanique et être assemblés en salle

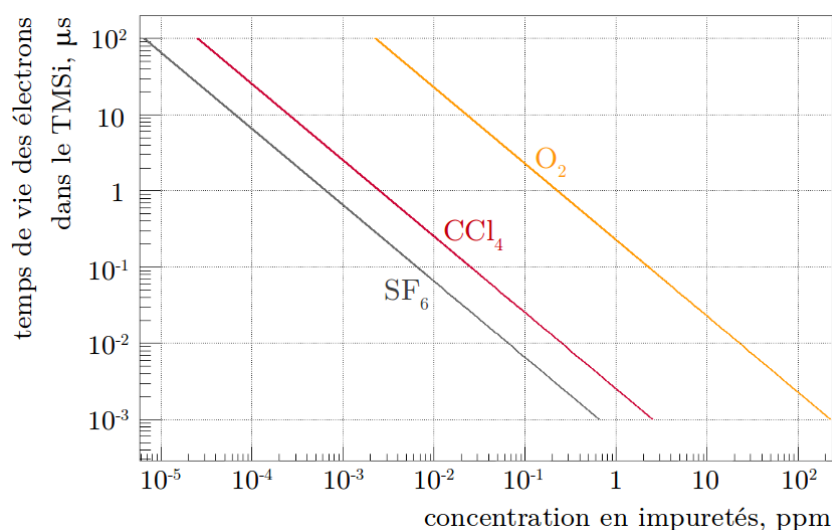


Figure 4.1 – Relation entre la concentration en impuretés et le temps de vie des électrons dans le TMSi pour trois types d’impuretés : le dioxygène O₂ en orange, le tétrachlorométhane CCl₄ en rouge et l’hexafluorure de soufre SF₆ en gris.

propre. Pour finir, le liquide contient des traces des réactifs et solvants utilisés lors de sa synthèse. Il sera alors soumis à un processus d’élimination des impuretés par adsorption.

2 Manipulation sous vide poussé

Un travail dans des conditions de vide poussé[†] est indispensable pour atteindre un niveau de pureté du liquide compatible avec son utilisation dans une chambre d’ionisation. En outre, le TMBi s’enflamme spontanément dans l’air à température ambiante [4.5]. Quant au TMSi, son point éclair est situé à -27°C [4.5]. Pour une température supérieure à celle-ci, il peut donc s’enflammer au contact d’une source de chaleur. Obtenir et maintenir un environnement sous vide est à tout point de vue indispensable.

Hara *et al.* (1998) [4.6] ont mesuré un temps de vie des électrons dans le TMSi de $16,89\ \mu\text{s}$ pour un vide initial dans leur système de l’ordre de 10^{-7} mbar. Pour atteindre ce niveau vide, nous disposons d’une station de pompage Pfeiffer HiCube 80 Classic composée d’une pompe à vide primaire sèche couplée à une pompe turbomoléculaire. Le vide limite annoncé par le fournisseur est $< 1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Un piège à azote liquide est utilisé en amont de la station de pompage. L’azote liquide, dont le point d’ébullition est -196°C , condense la majorité des gaz qui traversent le piège. Cela permet d’une part de limiter une possible contamination du banc de purification par la station de pompage,

[†]. Le vide poussé est couramment défini par la gamme 10^{-3} – 10^{-7} mbar.

et d'autre part de recueillir la plupart des gaz pompés dans le banc afin d'empêcher les composés chimiques réactifs d'endommager la pompe. Finalement, pour atteindre un vide limite optimal, il convient de maximiser le diamètre de la tubulure d'aspiration, mais également de minimiser sa longueur entre la station de pompage et le banc de purification. Nous utilisons à cet effet des tuyaux flexibles courts (Tombac) à bride DN 40 KF.

2.1 Propreté mécanique

Les pièces composant le banc de purification et le détecteur ne doivent pas diffuser de molécules polaires dans le liquide. D'autre part, ces matériaux ne doivent contenir aucune particule en suspension qui contaminerait le liquide mais serait également susceptible de provoquer des décharges et donc de réduire la tenue en tension du détecteur. Pour ces raisons, les pièces sont nettoyées avant montage suivant un protocole de propreté standard ultra-vide comprenant (figure 4.3) :

- (i) une attaque chimique à l'eau régale pour les pièces en céramique uniquement. Cette étape préliminaire peut être nécessaire notamment pour enlever les traces de joints métalliques parfois visibles sur les céramiques. L'eau régale est composée d'une mole d'acide nitrique pour trois moles d'acide chlorhydrique. Elle est corrosive et très réactive.



Figure 4.2 – Fabrication de l'eau régale.

- (ii) un bain dans une cuve ultrasonique avec un détergent approprié au matériau nettoyé. Le bain est chauffé et maintenu à une température de 50 à 60°C.
- (iii) un rinçage à l'eau désionisée. L'eau de rinçage est contrôlée par un conductimètre (figure 4.4.a). L'eau désionisée possède une résistivité de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. Ainsi, l'eau de rinçage, après ruissellement sur les pièces nettoyées, doit avoir une résistivité d'au moins $12 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ pour valider la propreté de la pièce [4.7].
- (iv) un séchage par un flux de gaz noble filtré, ici l'argon.

- (v) un étuvage sous vide à 250°C pendant 24 h si le matériau supporte cette température. La pièce est maintenue sous atmosphère neutre (argon) pendant son retour à température ambiante.

Cette dernière étape permet de limiter le taux de dégazage de la pièce nettoyée. Le choix des matériaux est également important. L'acier inoxydable, la céramique et le verre présentent de faibles taux de dégazage et sont donc très largement utilisés dans les systèmes à vide poussé [4.8]. Après montage du banc de purification, un second étuvage sous vide peut être nécessaire pour atteindre un vide statique de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar, c'est-à-dire un vide qui reste stable après avoir isolé le banc de la station de pompage.

2.2 Assemblage en salle propre

Pour préserver la propreté des pièces nettoyées, l'opérateur est muni d'un équipement pour salle blanche (blouse, masque, charlotte, gants, sur-chausses) et les pièces sont stockées, puis assemblées sous un flux laminaire (figure 4.4.b). Afin d'optimiser le niveau de vide statique, nous avons choisi d'utiliser des connectiques à bride CF et des joints métalliques en cuivre. Ceux-ci possèdent un revêtement en argent lorsqu'un étuvage à une température supérieure à 200°C est nécessaire afin d'éviter toute oxydation avec laquelle le TMBi serait susceptible de réagir. Pour finir, l'étanchéité dans la chambre d'ionisation est assurée par des joints en étain pur.

Contrôle d'étanchéité

Afin de contrôler et éventuellement localiser une fuite dans notre système à vide, nous disposons d'un appareil de contrôle d'étanchéité par gaz traceur (ici l'hélium) de la marque Agilent. Il s'agit d'un spectromètre de masse pouvant détecter et quantifier le débit d'hélium pénétrant dans les pièces testées. Sa sensibilité est de $1 \cdot 10^{-10}$ mbar · L/s[†]. Le principe du test est le suivant : la pompe à vide primaire intégrée au détecteur de fuite fait le vide dans la pièce assemblée. L'opérateur asperge d'hélium les zones pouvant abriter une fuite. Si l'hélium entre par une fissure, la fuite est localisée et quantifiée.

3 Identifications des impuretés

Comme évoqué dans la section 1, le TMBi fourni par JSC Alkyl présente un niveau d'impuretés tel que les techniques usuelles d'identification de ces impuretés ne sont pas

[†]. Un taux de fuite de 1 mbar · L/s correspond à un transfert de gaz ayant entraîné une montée de pression de 1 mbar dans un volume de 1 L en 1 seconde.



Figure 4.3 – Photographie du matériel permettant le nettoyage compatible ultra-vide des pièces composant le banc de purification et le détecteur.



(a)



(b)

Figure 4.4 – Photographies de l'étape de rinçage à l'eau désionisée avec contrôle de la résistivité de l'eau après ruissellement sur les pièces nettoyées (a) et de l'assemblage d'une chambre d'ionisation sous le flux laminaire (b).

suffisamment sensibles [4.2]. En revanche, le TMSi fourni par Alfa Aesar est certifié avec une pureté de 99,99 % mesurée par GC. Nous avons donc fait appel à Vincent Dauvois et Denis Doizi du Laboratoire de radiolyse et des molécules organiques (LRMO / CEA Saclay) avec pour objectif de reproduire l'analyse effectuée par Alfa Aesar en identifiant les impuretés résiduelles dans le TMSi.

Chromatographie en phase gazeuse

Brièvement, une GC consiste à introduire un échantillon dans une chambre en amont de la colonne de chromatographie appelée injecteur. Celle-ci est régulée en température et traversée par un gaz porteur. Les composés volatils de l'échantillon (suivant la température) sont transportés par le gaz vers la colonne. Deux types de colonnes sont utilisées : (i) les colonnes remplies de granules de support inertes, généralement de la silice, dont la surface est imprégnée ou greffée avec la phase stationnaire, et (ii) les colonnes capillaires qui sont des tubes d'acier inoxydable, de verre ou de silice fondue dont la surface interne est recouverte d'un film de phase stationnaire souvent greffé pour des raisons de stabilité thermique. Les composés de la phase mobile (échantillon) sont séparés suivant leur affinité avec la phase stationnaire, c'est un phénomène de rétention chromatographique. En sortie de colonne, un détecteur permet d'identifier les différents composés volatils de la phase mobile.

Le tableau 4.1 présente une comparaison des analyses effectuées par Vincent Dauvois et par Alfa Aesar, basée sur le rapport de méthode d'analyse transmis à ma demande par le fournisseur. Le détecteur utilisé par Vincent Dauvois est un spectromètre de masse. Ce couplage, dit GC-MS, permet au-delà de la simple détection de composés chimiques, d'avoir des informations concernant leur nature. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure 4.5. En haut, le chromatogramme correspond à une somme de tous les ions détectés en fonction du temps. En bas, le spectre de masse extrait à 1,15 min donne la distribution des rapports masse/charge des ions détectés. Ce spectre permet d'identifier le pic du chromatogramme comme correspondant au tétrahydrofurane (THF). Il s'agit d'un solvant polaire de synthèse du TMSi. De la même manière, les autres pics du chromatogramme peuvent être identifiés. Le premier pic correspond à de l'air introduit lors du transfert à la seringue de TMSi dans l'injecteur. Le second pic correspond au TMSi lui-même. Le dernier pic correspond à l'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTS). Cette espèce peut être une pollution durant le prélèvement et l'analyse du TMSi.

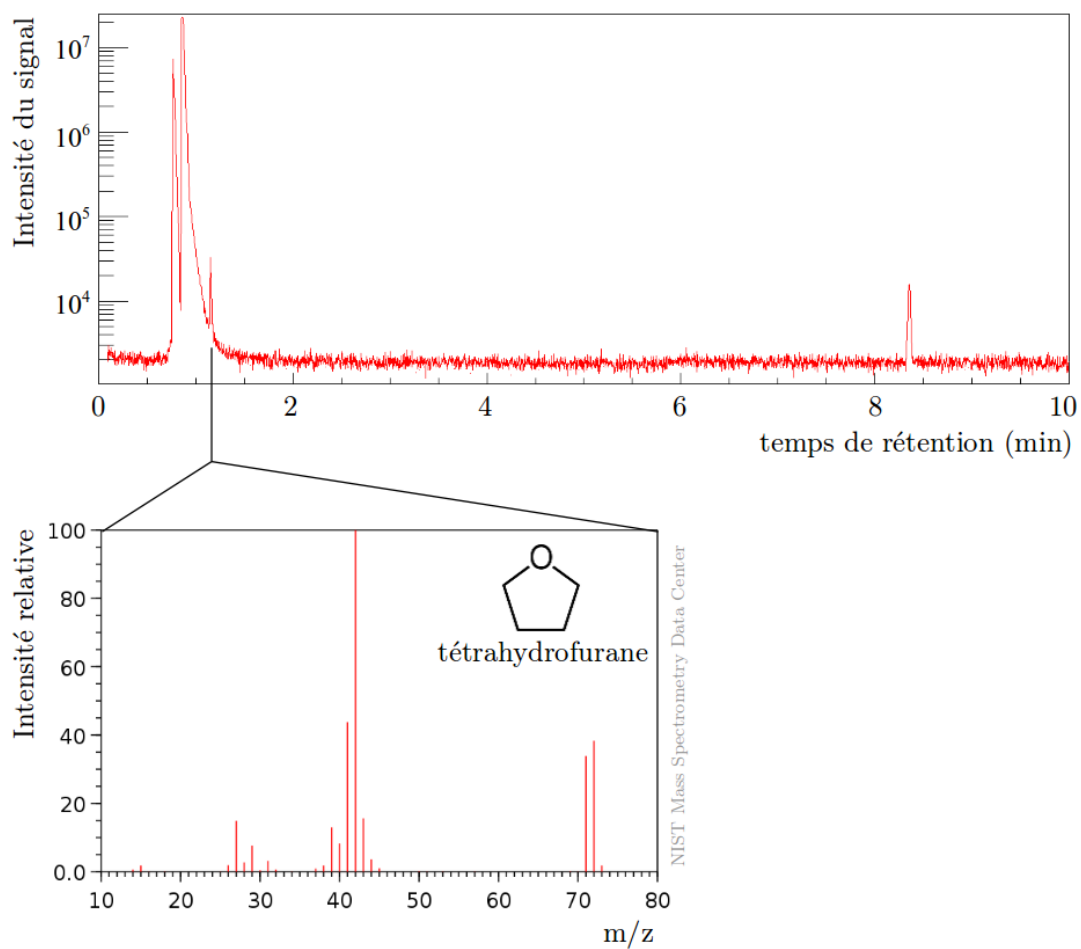


Figure 4.5 – Données obtenues lors de l’analyse du TMSi par GC-MS. En haut, le chromatogramme permet d’identifier quatre pics distincts. En bas, le spectre de masse extrait à 1,15 min correspondant au THF. Les autres espèces identifiées sont l’air, le TMSi et l’OMCTS.

Table 4.1 – Comparaison des analyses par GC effectuées par le fournisseur Alfa Aesar et par Vincent Dauvois du LRMO (CEA Saclay).

	Fournisseur Alfa Aesar	LRMO (V. Dauvois)
Type et référence de colonne	capillaire Zebtron ZB-5MSi	capillaire Agilent CP-Sil 5 CB
Température d'injecteur	200 °C	50 °C
Gaz porteur	hélium	hélium
Volume injecté	5,0 µL	NC*
Type de détecteur	détecteur à ionisation de flamme	spectromètre de masse

*NC = non communiqué

4 Protocole de purification

La technique usuelle employée pour purifier des liquides tels que le TMSi consiste en plusieurs dégazages suivis par un traitement par adsorption [4.9]. Le dégazage permet d'extraire certains gaz dissous dans le liquide. La solubilité dans le TMSi de différents gaz composant l'air, notamment le diazote N₂ et le dioxygène O₂, est plus faible à basse température [4.10]; ce n'est pas le cas de l'argon, mais ayant une affinité électronique négative, il n'est pas susceptible de capturer les électrons. Par conséquent, en refroidissant le liquide, la phase vapeur est plus riche dans les éléments les plus électro-négatifs. En refroidissant encore jusqu'à geler le TMSi par le biais d'azote liquide[†], il est possible d'éliminer la phase vapeur résiduelle par pompage. Cette opération est répétée au moins trois fois.

Afin d'augmenter encore le temps de vie des électrons, le liquide doit être purifié par adsorption. Il s'agit du processus au cours duquel des molécules d'un fluide (adsorbat) viennent se fixer sur la surface d'un solide (adsorbant). Les interactions entre adsorbat et adsorbant sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faibles et réversibles. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat à l'adsorbant.

†. La température de fusion du TMSi est de $-99,02\text{ °C}$ [4.5].

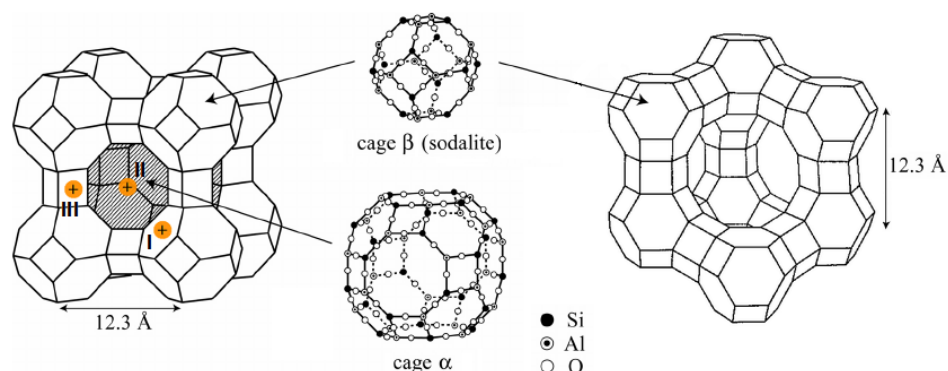


Figure 4.6 – Schéma des structures des zéolithes de type A (à gauche) et de type X et Y (à droite). Les symboles jaunes représentent les positions des cations dans les cages.

4.1 Les tamis moléculaires zéolithiques

Les adsorbants majoritairement employés pour purifier le TMSi sont les gels de silice ou les tamis moléculaires (zéolithes) de type 4A ou de type 13X [4.11–4.13]. Suite à une étude menée dans le cadre d’une précédente thèse, les adsorbants suivants se sont révélés chimiquement incompatibles avec le TMBi : alumine activée, gels de silice, getter métallique, zéolithes sous forme de pellets [4.2]. Afin d’établir un protocole de purification compatible avec le TMBi, nous avons décidé de reproduire le protocole décrit par Engler *et al.* (1999) [4.14] pour le développement du calorimètre pour hadrons cosmiques KASCADE. Celui-ci est composé de chambres d’ionisation liquides contenant du TMSi et du tétraméthylpentane. Leur protocole de purification fait intervenir des zéolithes de types 4A, 5A et 13X.

Les zéolithes se distinguent des autres types d’adsorbants par leur structure cristalline qui conduit à des micropores réguliers de taille uniforme. Il s’agit d’alumino-silicates poreux résultant d’enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Différentes structures existent selon la manière dont sont arrangés les tétraèdres élémentaires et selon le rapport Si/Al. Deux des zéolithes les plus courantes sont les zéolithes A et les faujasites dont les structures sont représentées sur la figure 4.6. Les faujasites peuvent être de type X ou Y suivant leur rapport Si/Al plus faible dans le cas des zéolithes X [4.15]. La présence d’aluminium implique une charge négative compensée par l’introduction de cations supplémentaires.

Le rôle des cations

La nature des cations et leur répartition dans le réseau cristallin ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Dans le cas des zéolithes 4A, douze ions Na^+ se répartissent dans chaque cage α : 8 sur le site I, 3 sur le site II et le dernier sur le site III. Les différents sites sont représentés sur la figure 4.6. Les cations situés sur le site II, en bloquant partiellement l'ouverture, influencent l'adsorption et régulent la taille des pores à 3,8 Å. Les zéolithes 5A possèdent six ions Ca^{2+} par cage α et une ouverture de pore de 4,4 Å. La distribution des cations Na^+ est plus complexe dans le cas des zéolithes 13X [4.15] pour lesquelles l'ouverture de pore atteint 8,4 Å. Les molécules dont le diamètre cinétique[†] est inférieur à l'ouverture de pore peuvent ainsi être piégées dans les cages.

Les zéolithes 4A adsorbent donc les petites molécules telles que H_2O , H_2 ou O_2 . Les zéolithes 5A peuvent adsorber notamment le NO , N_2 et N_2O . Les grosses molécules telles que CCl_4 et SF_6 sont adsorbées par les zéolithes 13X, ainsi que le THF identifié lors de l'analyse du TMSi par GC-MS.

En plus de cette sélectivité en fonction de la taille et de la configuration des molécules, les zéolithes adsorbent préférentiellement les molécules polaires ou polarisables. En effet, les cations agissent comme des sites chargés positivement qui attirent l'extrémité négative des molécules polaires. Plus la molécule est polaire, plus elle sera attirée et adsorbée. Le dioxygène, par exemple, est adsorbé préférentiellement à l'argon. De plus, sous l'influence de ces fortes charges positives, une polarité peut être induite dans les molécules polarisables. Ces molécules polarisées sont alors également préférentiellement adsorbées en raison de l'attraction électrostatique des cations.

Activation des zéolithes

Les cavités des zéolithes sont initialement occupées par les molécules d'eau de cristallisation. Lorsque cette eau est extraite par chauffage, le cristal ne s'effondre pas et ne se réarrange pas comme d'autres substances cristallines. Au lieu de cela, la structure du cristal reste inchangée et stable, avec un réseau de pores vides [4.16]. La désorption de l'eau ainsi que des autres molécules qui pourraient occuper les cavités est obtenue par chauffage des zéolithes à une température de 350 °C avec pompage jusqu'à atteindre une pression résiduelle de l'ordre de $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Aux températures < 150 °C, nous utilisons le piège à azote afin de condenser l'eau extraite des zéolithes et de protéger la pompe. Lors de la première utilisation des zéolithes, cette opération dure une quinzaine de jours.

[†]. Le diamètre cinétique exprime la probabilité qu'une molécule dans un gaz entre en collision avec une autre molécule.

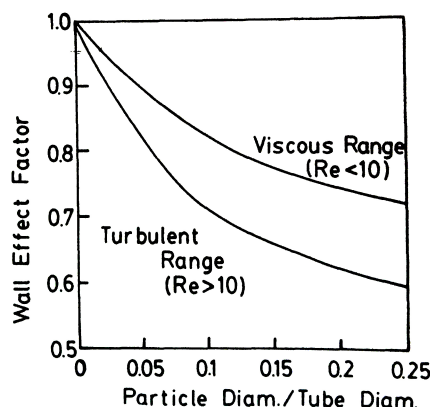


Figure 4.7 – Facteur de correction de l’effet de mur en fonction du rapport entre le diamètre de l’adsorbant et le diamètre du filtre [4.17].

Après plusieurs passages de TMSi ou TMBi en phase gazeuse à travers le lit de zéolithes, une saturation du tamis se produit correspondant à un remplissage complet des cavités. Une nouvelle réactivation ou régénération est alors nécessaire par chauffage et pompage. Néanmoins celle-ci est nettement plus rapide : une pression résiduelle de $1 \cdot 10^{-6}$ mbar avec le piège à azote est obtenue en une demi-journée.

4.2 Dimension des filtres

Les zéolithes sont réparties en deux filtres : l’un rempli de zéolithes 4A et 5A, et l’autre de zéolithes 13X. Un filtre correspond à un cylindre DN 40 CF de hauteur 12,5 cm. Le diamètre du cylindre doit être choisi de sorte à minimiser les effets de mur, sans quoi le liquide en phase gazeuse traverserait le filtre par les bords sans entrer en contact avec les zéolithes. Ces effets sont à prendre en compte lors de l’utilisation de zéolithes sous forme de pellets par exemple. Un facteur de correction a été estimé et est représenté sur la figure 4.7 en fonction des diamètres de l’adsorbant et du filtre [4.17]. Les zéolithes sous forme de poudre que nous utilisons sont fournies par STREM Chemicals. Elles ont un diamètre de l’ordre de 20 μm . Avec un diamètre de cylindre de 40 mm et l’utilisation de zéolithes sous forme de poudre, l’effet de mur est négligeable.

Les cylindres sont fermés en haut et en bas par des filtres poreux en acier inoxydable fritté de la marque PORAL (figure 4.8). D’après la documentation, ils ont une efficacité de filtration de 99,9% pour les particules de diamètre supérieur à 1,2 μm lorsqu’ils sont



Figure 4.8 – Photographie de filtres métalliques sous forme de pastilles (à droite) et assemblé sur une bride de réduction DN 40-16 CF (à gauche).

traversés par un flux de gaz et $9\ \mu\text{m}$ pour un liquide[†]. Les zéolithes sous forme de poudre sont donc efficacement retenues par ces filtres et ne se dispersent pas dans le banc.

4.3 Banc de purification

Le système de purification a été conçu tel qu'illustré sur les figures 4.9 et 4.10. Le liquide initialement contenu dans un réservoir traverse les deux filtres avant de rejoindre le réservoir opposé. Ces réservoirs sont conçus avec une double-paroi permettant la circulation d'un liquide caloporteur avec un bon contact thermique avec l'enveloppe du cylindre interne.

Transferts par différence de pression

Un transfert utilise les propriétés de l'équilibre diphasique liquide-vapeur. Lorsqu'un liquide est introduit dans un réservoir fermé sous vide, il est en équilibre avec sa phase vapeur dont la pression est égale à la pression de vapeur saturante. Celle-ci est présentée plus en détail pour le TMSi et le TMBi dans l'annexe B. Si le réservoir est refroidi, sa phase vapeur se condense jusqu'à ce que la pression dans l'enceinte atteigne la pression de vapeur saturante correspondant à cette température, ou bien jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de vapeur à condenser. A l'inverse, si la température du réservoir augmente, il y a ébullition de la phase liquide jusqu'à ce que la pression atteigne la pression de vapeur saturante correspondant à cette température, ou jusqu'à ce que toute la phase liquide ait été convertie en phase vapeur. Si ces deux réservoirs sont connectés, il y a transfert de vapeur, et donc à terme de liquide, du réservoir chaud vers le réservoir froid et la pression résiduelle en fin de transfert est égale à la pression de vapeur saturante correspondant à

[†]. Ces valeurs dépendent du débit et de la viscosité du fluide ainsi que de l'épaisseur du filtre. Celles indiquées ici correspondent aux informations fournisseur et représentent un ordre de grandeur.

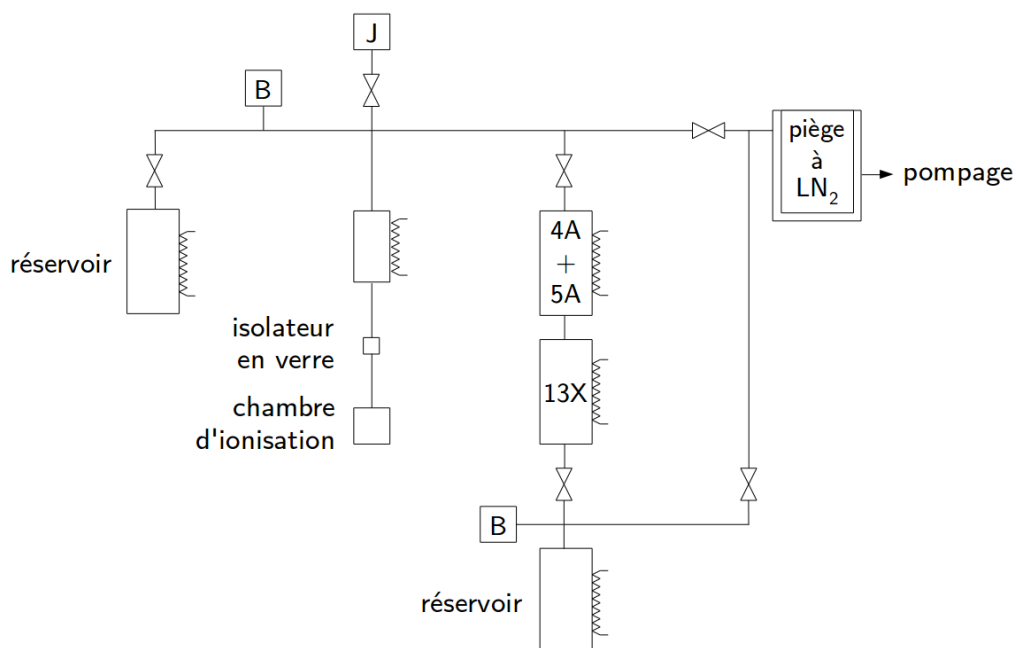


Figure 4.9 – Schéma du système de purification du TMSi par des zéolithes 4A, 5A et 13X. Les symboles B et J signifient respectivement Baratron et jauge à cathode froide.

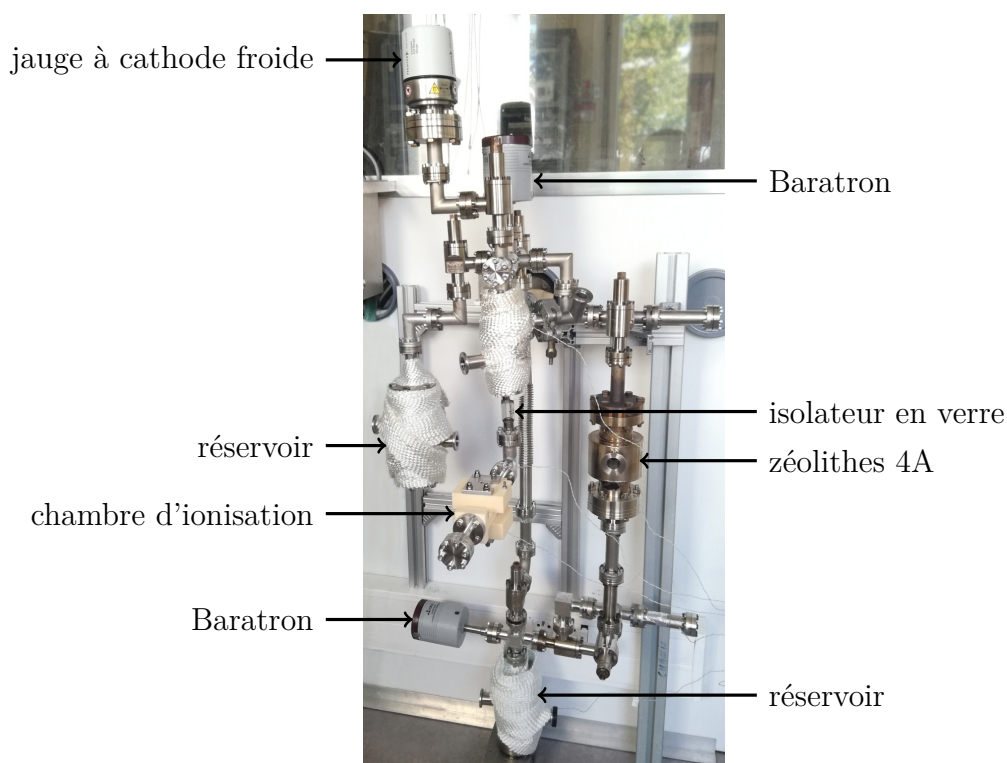


Figure 4.10 – Photographie du banc de purification du TMBi pour lequel seules les zéolithes 4A sont utilisées.

la température du réservoir froid.

Un cycle de purification correspond à un aller-retour à travers les filtres de zéolithes. Il est à noter que lorsque le liquide en phase gazeuse traverse le cylindre de bas en haut, un phénomène de fluidisation peut intervenir. Il s'agit de la mise en suspension de particules solides (matériaux granulaires) dans un courant fluide ascendant. Dans ce cas, l'efficacité d'adsorption est diminuée.

Une fois le liquide purifié, il est transféré dans la chambre d'ionisation grâce à un condenseur à double-paroi situé au dessus de celle-ci. Un isolateur en verre permet de contrôler le niveau de liquide dans la chambre d'ionisation et isole électriquement le banc de purification de l'appareillage de mesure. En effet, nous effectuons les mesures avec la chambre d'ionisation directement montée sur le système de purification. Cela évite un montage/démontage régulier de la chambre d'ionisation et les problématiques liées au vide poussé associées, ainsi que l'utilisation d'une vanne supplémentaire qui a montré des faiblesses dans le passé [4.2].

Capteurs de pression et température

La pression dans le système est contrôlée par deux types de capteurs. La jauge d'ionisation à cathode froide IKR270 de la marque Pfeiffer est composée d'une anode entourée par une cathode cylindrique entre lesquelles un champ électrique est appliqué. Les électrons émis par la cathode par effet de champ ionisent les molécules de gaz présentes entre les électrodes. Le courant créé est proportionnel à la densité des molécules, et donc à la pression. Un aimant est placé autour de ce système et donne une trajectoire de type spirale aux électrons afin d'augmenter leur probabilité d'entrer en collision avec une molécule et ainsi d'augmenter la sensibilité de la jauge à des pressions allant jusqu'à $5 \cdot 10^{-11}$ mbar[†]. Cette jauge présente également l'avantage de pouvoir être étuvée (sans l'aimant) jusqu'à 250 °C. En revanche, elle décompose les composés organiques et ne doit donc pas être exposée aux vapeurs de TMSi et TMBi. Elle peut rapidement être contaminée si elle est utilisée à des pressions supérieures à $1 \cdot 10^{-2}$ mbar. Les électrodes doivent alors être nettoyées à l'aide d'un papier abrasif fin.

Les Baratrons 626 de la marque MKS Instruments sont composées d'un diaphragme et d'une électrode montée derrière ce diaphragme dans une cavité de référence. La différence de pression entre le système et la cavité de référence dévie légèrement le diaphragme, ce qui implique une variation de la capacité entre le diaphragme et l'électrode proportionnelle au changement de pression. Ces capteurs permettent de mesurer des pressions sur la gamme

†. Informations fournisseur

10^{-1} – 10^3 mbar et ainsi de contrôler la pression dans les réservoirs de départ et d'arrivée en cours de transfert.

Des thermocouples sont utilisés pour mesurer la température des réservoirs. Nous les positionnons de sorte à obtenir un bon contact thermique avec l'enveloppe des réservoirs. Cela nous permet notamment de détecter des incohérences entre la température mesurée et la pression de vapeur saturante du milieu qui indiqueraient une possible contamination du liquide.

5 Incompatibilité chimique du TMBi

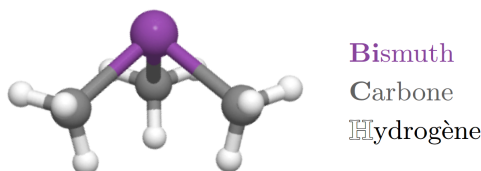
Le TMBi est une molécule très réactive. Comme nous l'avons précisé dans la section 4.1, il réagit avec la plupart des adsorbants avec lesquels il a été en contact, à savoir l'alumine activée, les gels de silice, le getter métallique, ainsi qu'avec l'argile servant à agglomérer les zéolithes sous forme de pellets [4.2]. C'est pourquoi ce protocole ne fait intervenir que des zéolithes sous forme de poudre.

Bien que le TMBi soit stable avec des céramiques telles que l'alumine et le verre de silice, nous avons observé une réaction avec les zéolithes 5A et 13X, dont les structures microcristallines sont basées sur le silicium et l'aluminium. En effet, lors du premier passage du TMBi à travers les zéolithes 4A, 5A et 13X, la pression dans le réservoir d'arrivée s'est rapidement équilibrée avec la pression de vapeur saturante du réservoir de départ. Le transfert par différence de pression ne pouvait plus fonctionner. Vingt-quatre heures après le début du transfert, après avoir isolé les filtres, nous avons constaté que les zéolithes émettaient un gaz non condensable. Lors de l'ouverture du filtre contenant les zéolithes 13X, un faible résidu de TMBi s'est enflammé au contact de l'air et la poudre était compactée en une pâte jaune et épaisse témoignant d'une réaction avec le TMBi. Les réservoirs d'arrivée et de départ eux, étaient vides. Les zéolithes ont donc adsorbé la totalité du TMBi. Un nouveau filtre a été mis en place avec des zéolithes 4A et 5A. Dans ce cas, un nouveau dégazage a été observé, beaucoup plus lent (~ 1 mbar/h) que dans le cas des zéolithes 13X. Cet adsorbant a donc également été abandonné, bien que l'aspect des poudres soit resté inchangé après contact avec le TMBi. La réaction était donc moins manifeste.

Finalement, nous utilisons seulement un filtre contenant des zéolithes 4A sous forme de poudre dans le système de purification du TMBi et aucune réaction n'a été observée depuis. Nous en avons déduit que si la taille des pores est suffisamment grande pour que les molécules de TMBi puissent pénétrer dans ces cages polaires, une réaction se produit entre le TMBi et les composés des zéolithes. Les dimensions du TMBi ont été publiées [4.18]

Table 4.2 – Dimensions moléculaires du TMBi à 25 °C [4.18].

Bi – C	C – H	Bi ··· H	C ··· C
$2,264 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$1,095 \pm 0,017 \text{ \AA}$	$2,798 \pm 0,006 \text{ \AA}$	$3,387 \pm 0,023 \text{ \AA}$



Vision schématique de la géométrie de la molécule de TMBi.

et sont reportées dans le tableau 4.2. Il est également possible d'estimer le diamètre moléculaire d du TMBi par le biais de son volume molaire V_m exprimé en cm^3/mol grâce à une relation empirique, obtenue à partir d'un ajustement à une cinquantaine de solvants [4.19] : $d = a_0 + (a_1 V_m)^{1/3}$, avec $a_0 = -8,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ et $a_1 = 2,53 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$. On obtient un diamètre moléculaire de l'ordre de $5,7 \text{ \AA}$. Ainsi, les zéolithes 13X dont l'ouverture de pores est de $8,4 \text{ \AA}$ sont capables d'adsorber le TMBi. Les zéolithes 5A ont une ouverture de pores de $4,4 \text{ \AA}$. On peut donc supposer que la probabilité qu'une molécule de TMBi entre dans une cage des zéolithes 5A est faible mais non nulle, ou bien qu'il existe une fraction des pores des zéolithes 5A dont l'ouverture est supérieure à $4,4 \text{ \AA}$. Ainsi, seule une faible fraction des molécules de TMBi peut être adsorbée par les zéolithes 5A, ce qui expliquerait pourquoi la réaction observée était beaucoup plus faible et lente dans ce cas.

6 Validation du protocole de purification

L'analyse par GC-MS du TMSi tel que fourni par Alfa Aesar a permis d'identifier le THF et potentiellement l'OMCTS comme impuretés résiduelles. Afin de valider le protocole de purification, une seconde analyse par GC-MS a été effectuée avec le TMSi ayant été soumis à 3 cycles de purification. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure 4.11. La colonne chromatographique est différente de la précédente analyse, c'est pourquoi les temps de rétention sont différents sur les figures 4.5 et 4.11. Quatre pics distincts sont identifiables sur l'analyse du TMSi purifié. Les trois pics regroupés correspondant à un temps de rétention dans la colonne chromatographique inférieur à 3 min correspondent à de l'air, avec du CO_2 et de la vapeur d'eau, introduit lors du transfert

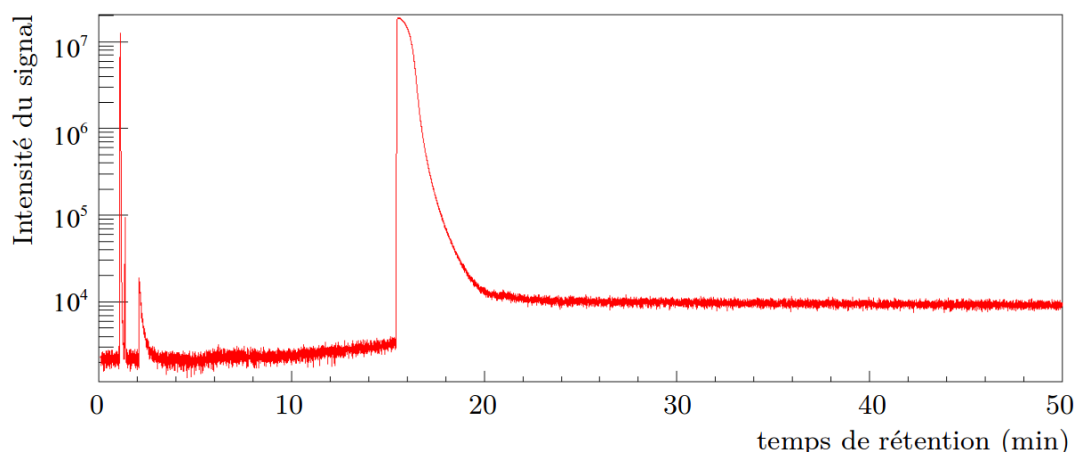


Figure 4.11 – Données obtenues lors de l'analyse par GC-MS du TMSi purifié. Le chromatogramme permet d'identifier quatre espèces : l'air, le CO₂ et l'eau correspondant à une contamination lors de l'analyse, ainsi que le TMSi.

à la seringue dans l'injecteur. Le dernier pic correspond au TMSi. Les deux impuretés présentes lors de l'analyse précédente, le THF et l'OMCTS, ne sont plus identifiables. De cette façon, nous avons confirmé l'efficacité d'adsorption des zéolithes dans notre système de purification et validé nos protocoles opérationnels. L'enjeu est maintenant de détecter les impulsions de charge induites dans les liquides.

Bibliographie

- [1] I. Lopes, W.F. Schmidt. Analysis of electronic conduction pulses produced in liquid ionization chambers by high energy radiation. Dans *Ninth International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids*, pages 116–123, Juillet 1987.
- [2] X. Mancardi. *Détecteur liquide multipixelisé pour l'imagerie médicale et préclinique*. Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2016.
- [3] R.A. Holroyd, T.E. Gangwer. Electron attachment to oxygen and other solutes in non-polar liquids. *Radiat. Phys. Chem.*, 15(2-3):283–286, 1980.
- [4] A.O. Allen, R.A. Holroyd. Chemical reaction rates of quasi free electrons in nonpolar liquids. *J Phys Chem*, 78(8):796–803, 1974.
- [5] R.M. Stephenson, S. Malanowski. Properties of organometallic compounds. Dans *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*. Elsevier, 1987.

- [6] H. Hara, H. Ohnuma, Y. Hoshi *et al.* A study of energy resolution in a gridded ionization chamber filled with tetramethylsilane and tetramethylgermanium. *Radiat. Meas.*, 29(1):1–8, 1998.
- [7] U. Hahn, M. Hesse, H. Remde *et al.* A new cleaning facility for particle-free UHV-components. *Vacuum*, 73(2):231–235, 2004.
- [8] R.J. Elsey. Outgassing of vacuum materials-II. *Vacuum*, 25(8):347–361, 1975.
- [9] S. Ochsenbein, D. Schinzel, A. Gonidec *et al.* Purity in room temperature liquid ionization chambers. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 273(2-3):654–656, 1988.
- [10] P. Salin. *La calorimétrie à liquide organique diélectrique à température ambiante : étude des propriétés dans la perspective du LHC*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1993.
- [11] J. Engler, H. Keim. A liquid ionization chamber using tetramethylsilane. *Nucl. Instrum. Methods*, 223(1):47–51, 1984.
- [12] H. Jungblut, W.F. Schmidt. Ionization of tetramethylsilane by ^{60}Co γ -radiation. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 241(2-3):616–617, 1985.
- [13] K. Masuda, T. Doke, T. Ikegami *et al.* Room temperature liquid ionization chambers using tetramethylsilane. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 241(2-3):607–609, 1985.
- [14] J. Engler, F. Fessler, J.R. Hörandel *et al.* A warm-liquid calorimeter for cosmic-ray hadrons. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 427(3):528–542, 1999.
- [15] D.W. Breck. Chapter 2 : Structure of zeolites. Dans *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons, 1974.
- [16] R.R. Bannock. Molecular sieve pumping. *Vacuum*, 12(2):107–108, 1962.
- [17] D.M. Ruthven. Chapter 7 : Flow through packed beds. Dans *Principles of adsorption & adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [18] B. Beagley, K.T. McAloon. The molecular structure of trimethyl bismuth, by gas-phase electron diffraction. *J. Mol. Struct.*, 17:429–430, 1973.
- [19] Y. Marcus. Chapter 4 : Chemical properties of solvents. Dans *The Properties of Solvents*. John Wiley & Sons, 1998.

Détection des impulsions de charges induites dans les liquides

Sommaire

1	Caractérisation de la chaîne de mesure	98
1.1	Mesure du gain des préamplificateurs	98
1.2	Charge équivalente de bruit	99
2	Méthodes de mesure des impulsions de charge	101
2.1	Mesure de l'amplitude des impulsions de charge	101
2.2	Mesure du front de montée des impulsions de charge	104
3	Mesures d'impulsions de charge induites dans le TMSi	106
3.1	Instrumentation bas bruit	106
3.2	Impulsions de charge induites par les photons	109
3.3	Impulsions de charge induites par les muons	110
4	Mesures d'impulsions de charge induites dans le TMBi	114
	Bibliographie	117

Pour étudier la dérive des charges dans le milieu de détection, nous avons mis en œuvre une mesure des impulsions de charge individuelles induites par deux types de dépôt d'énergie. Dans un premier cas, nous mesurons l'amplitude des impulsions locales induites par les photons émis par la source de ^{60}Co , afin d'en déduire le spectre d'énergie déposée. Ce dépôt d'énergie est dépendant de la position d'interaction du photon dans la chambre d'ionisation. Nous avons également étudié le front de montée des impulsions de charge induites par un muon traversant la chambre d'une électrode à l'autre. Dans ce

cas, le temps de montée de l'impulsion mesurée reflète le temps de dérive des électrons et nous permet de quantifier leur mobilité dans le milieu.

1 Caractérisation de la chaîne de mesure

Afin de détecter les impulsions de charge dans les liquides, la chambre d'ionisation est utilisée en mode impulsionnel. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2, chaque particule interagissant dans le milieu de détection donne lieu à une impulsion de charge dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie déposée, et dont le temps de montée reflète le temps de dérive de la charge.

Dans la pratique, la forme de l'impulsion dépend des caractéristiques du circuit auquel la chambre d'ionisation est connectée. Le premier étage de la chaîne de mesure est un préamplificateur de charge. Celui-ci permet d'intégrer le signal produit dans la chambre d'ionisation et ainsi de convertir la charge totale Q induite sur l'anode en une impulsion de tension $V_{\text{out}} = Q/C_f$ avec C_f appelée capacité de *feedback* (ou capacité de contre-réaction) [5.1, 5.2]. Pour éviter la saturation du préamplificateur, la capacité de feedback est mise en parallèle avec une résistance R_f qui induit une décroissance exponentielle des impulsions. Celle-ci doit être choisie suffisamment élevée pour réduire sa contribution au bruit du préamplificateur (bruit de Johnson) et suffisamment faible pour que la constante de temps $\tau = R_f C_f$ du préamplificateur permette d'éviter sa saturation. L'ordre de grandeur typique de la constante de temps d'un préamplificateur est 0,1–10 ms.

Les impulsions de charge s'empilent à la sortie du préamplificateur, aussi il est d'usage de les mettre en forme par un postamplificateur *shaper*. Ce dernier consiste généralement en un filtre passe-haut passe-bas qui permet de s'affranchir de manière contrôlée de la composante à basse fréquence des signaux en sortie du préamplificateur de charge. Un autre avantage de l'amplificateur shaper est de filtrer le bruit, ce qui optimise le rapport signal sur bruit.

1.1 Mesure du gain des préamplificateurs

Lors de ces mesures, deux préamplificateurs, possédant des caractéristiques complémentaires, ont été utilisés. L'un a été développé par notre laboratoire et sera désigné par la suite par "préamplificateur Saclay". Le second a été mis à notre disposition par l'Institut für Kernphysik [5.3], après le démarrage d'une collaboration avec l'Université de Münster en Allemagne. Celui-ci sera désigné par "préamplificateur Münster".

Le gain d'un préamplificateur est conditionné par sa capacité de feedback : $G = 1/C_f$.

Table 5.1 – Caractéristiques des préamplificateurs de charge.

	Préamplificateur Saclay	Préamplificateur Münster
Capacité de feedback C_f (pF)	1	0,5
Constante de temps τ (ms)	~ 1	$\sim 1,5$
Gain G mesuré (V/pC)	$11,6 \pm 0,3$	$23,2 \pm 0,9$
Temps de montée T_{20-80} mesuré (ns)	37 ± 4	240 ± 20

Le préamplificateur peut être suivi par un second étage amplificateur de tension. On inclut généralement sa contribution au gain total du préamplificateur. Dans notre cas, les deux préamplificateurs utilisés possèdent un amplificateur supplémentaire de gain 10.

Pour mesurer le gain total, nous injectons une tension crête à crête d'amplitude V_{in} connue à travers une capacité d'injection C_{test} à l'entrée test du préamplificateur. La charge injectée vaut alors : $Q_{in} = V_{in} \cdot C_{test}$. Nous mesurons ensuite l'amplitude V_{out} du signal de sortie et obtenons un gain :

$$G = \frac{V_{out}}{Q_{in}} = \frac{V_{out}}{V_{in} \cdot C_{test}}. \quad (5.1)$$

Le temps de montée (20-80%) du signal de sortie est également mesuré afin d'évaluer la rapidité des préamplificateurs. Les caractéristiques mesurées sont résumées dans le tableau 5.1. On remarque que le temps de montée du préamplificateur Saclay est nettement inférieur à celui de Münster. Il permet d'effectuer des mesures du temps de dérive des charges dans la chambre d'ionisation sans être dominé par le temps de montée du préamplificateur.

1.2 Charge équivalente de bruit

Afin de caractériser le bruit des préamplificateurs de charge, nous mesurons leur charge équivalente de bruit (ENC). Ce paramètre est défini comme le signal en charge qui produit un rapport signal sur bruit en sortie de préamplificateur de 1. Il s'exprime généralement en électrons RMS. Pour le mesurer, nous utilisons la relation :

$$ENC = \frac{Q_{in}}{S/B} = Q_{in} \cdot \frac{V_{bruit}}{V_{out}} = \frac{V_{bruit}}{G}, \quad (5.2)$$

avec V_{bruit} correspondant au bruit en volt en sortie du préamplificateur. Ce dernier peut

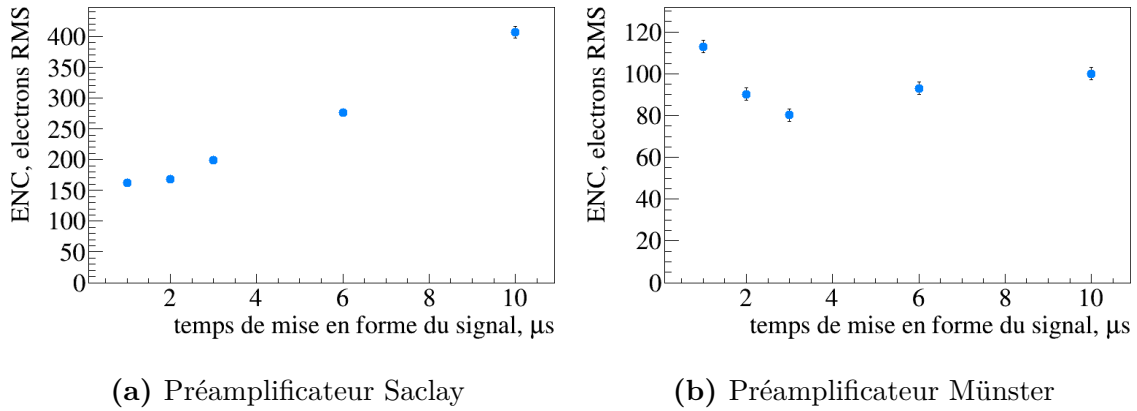


Figure 5.1 – Variation de l'ENC des préamplificateurs de charge mesurée en fonction du temps de mise en forme des signaux pour différents gain de l'amplificateur shaper.

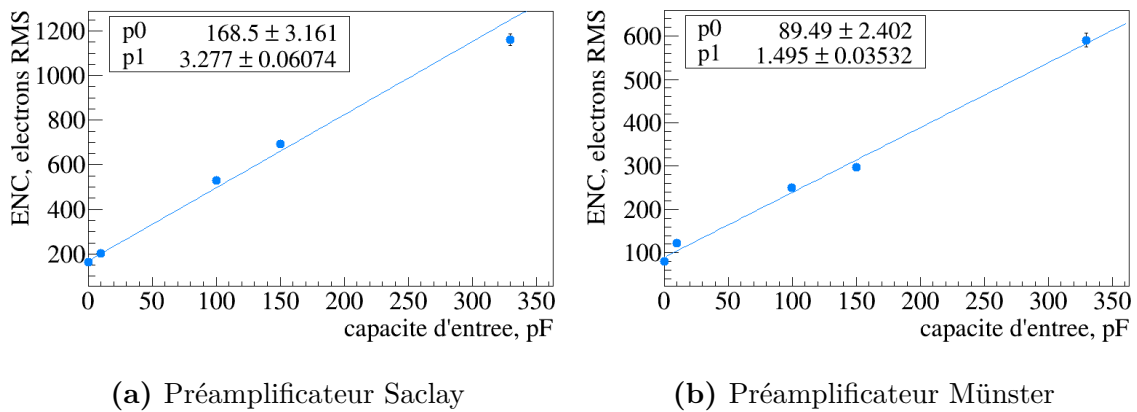


Figure 5.2 – Variation de l'ENC des préamplificateurs de charge mesurée en fonction de la capacité d'entrée détecteur.

être mesuré par deux méthodes différentes :

- (i) mesurer la RMS de la ligne de base du signal de sortie,
- (ii) calculer la dispersion de l'histogramme d'amplitude du signal de sortie.

La première méthode permet une appréciation rapide de l'ENC. La deuxième correspond à la définition rigoureuse de mesure du bruit. Elle nécessite d'enregistrer l'histogramme d'amplitude des signaux de sortie et est utilisée lorsqu'une estimation précise est nécessaire. Afin d'optimiser le niveau de bruit de la chaîne d'acquisition complète, nous utilisons un postamplificateur shaper de la marque Ortec (modèle 671). La variation de l'ENC des préamplificateurs en fonction du temps de mise en forme des signaux (*shaping time*) du postamplificateur est représentée sur la figure 5.1. L'ENC du préamplificateur Münster est plus faible. Les deux préamplificateurs sont donc complémentaires, l'un est plus rapide et l'autre moins bruyant.

L'ENC d'un préamplificateur est également sensible à la capacité de la chambre d'ionisation auquel il est connecté, ainsi que du câble permettant la liaison entre les deux. Nous avons donc mesuré l'ENC pour différentes capacités connectées à l'entrée des préamplificateurs. Les résultats de cette mesure sont représentés sur la figure 5.2. L'ENC est augmentée d'environ 3 électrons RMS par pF de capacité d'entrée pour le préamplificateur Saclay et de 1,5 électrons RMS par pF pour le préamplificateur Münster.

2 Méthodes de mesure des impulsions de charge

2.1 Mesure de l'amplitude des impulsions de charge

Nous avons mesuré dans un premier temps l'amplitude des impulsions de charge induites dans la chambre d'ionisation par les photons émis par la source de ^{60}Co . Lorsqu'un photon interagit dans le liquide, il crée une paire électron-ion. L'électron, lors de sa dérive, ionise à son tour le liquide et produit des paires électron-ion secondaires. Lors de cette mesure, les ions sont considérés comme quasi-immobiles. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la mobilité des ions dans le TMSi est de $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [5.4]. Le temps de dérive des ions dans la chambre d'ionisation est donc supérieur à 300 ms. La constante de temps des préamplificateurs étant de l'ordre de la milliseconde, les ions ne participent que très peu à l'induction du signal sur l'anode et seule la contribution des électrons est mesurée.

Le nombre d'électrons libérés, et donc l'amplitude de l'impulsion de charge induite sur l'anode par le déplacement des électrons, sont proportionnels à l'énergie déposée par le

photon. Pour mesurer le spectre d'énergie déposée dans les liquides, il faut donc mesurer l'amplitude des impulsions de charge.

Modèle de transport de charge

L'amplitude de l'impulsion de charge induite sur l'anode par le déplacement des électrons est proportionnelle à l'énergie déposée par le photon, mais elle est limitée par le temps de vie des électrons et par la position d'interaction du photon dans le liquide. Pour interpréter les spectres d'amplitude mesurés, un modèle de transport de charge est donc nécessaire. Pour cela, on définit la longueur moyenne de capture des électrons : $\lambda = \tau \cdot \mu E$ avec τ le temps de vie des électrons, μ leur mobilité et E le champ électrique appliqué. L'amplitude de la charge induite sur l'anode par le déplacement des électrons est alors donnée par :

$$|Q| = e \mathcal{E}_{\text{déposée}} \frac{G_{fi}(E)}{100} \frac{\lambda}{D} \left(1 - e^{-z_0/\lambda}\right), \quad (5.3)$$

avec e la charge élémentaire de $1,6 \cdot 10^{-9}$ C,
 $\mathcal{E}_{\text{déposée}}$ l'énergie déposée par le photon incident,
 $G_{fi}(E)$ le rendement de production de charge pour un champ électrique E appliqué,
 D la distance entre les électrodes de 1,24 cm,
 z_0 la distance entre la position d'interaction du photon et l'anode.

Les spectres d'énergie déposée par les photons émis par la source de ^{60}Co dans la chambre d'ionisation sont calculés par simulation Monte Carlo via GATE [5.5], un logiciel qui encapsule les bibliothèques GEANT4 [5.6]. La simulation est décrite en détail dans le chapitre 3. Les spectres d'amplitude des impulsions de charge attendus dans les deux liquides sont calculés à partir de cette simulation et de l'équation 5.3, et sont représentés sur la figure 5.3.

Dans le TMSi, l'effet Compton est prédominant. Par conséquent, le spectre d'amplitude des impulsions de charge simulé présente un front Compton dont la position dépend du rendement de production de charge et de la longueur moyenne de capture des électrons (figure 5.4). En comparant le front Compton mesuré et la simulation, nous pouvons donc estimer la longueur moyenne de capture des électrons dans le liquide. Cette mesure permet de quantifier l'efficacité de collection de charge.

Dans le TMBi, l'effet photoélectrique est présent, mais le faible rendement de production de charge mesuré ainsi que la dépendance de la charge induite avec la position d'interaction du photon, impliquent que les pics photoélectriques ne sont plus discernables sur le spectre d'amplitude des impulsions de charge 5.3.b. On observe en revanche, au

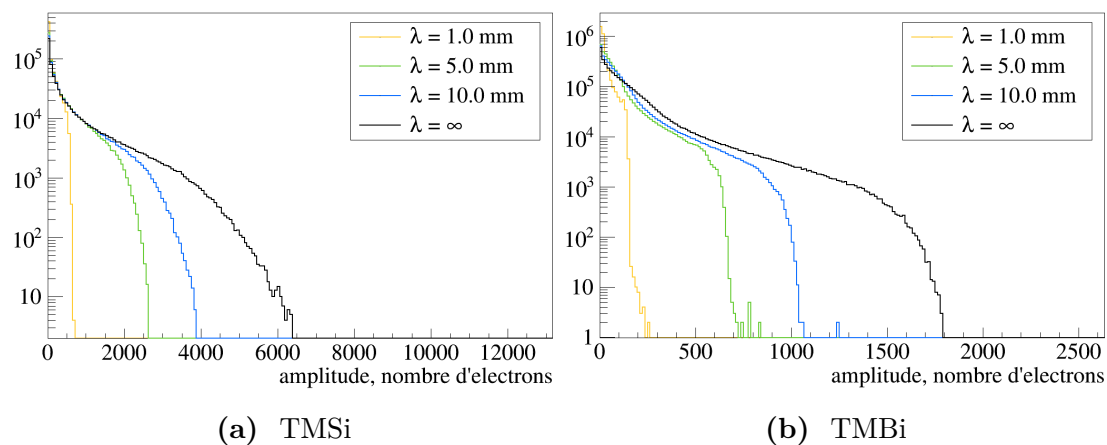


Figure 5.3 – Simulation des spectres d'amplitude des impulsions de charge induite par la source de ^{60}Co exprimés en nombre d'électrons, en fonction de la longueur de capture λ des électrons pour une haute tension appliquée de 5 kV.

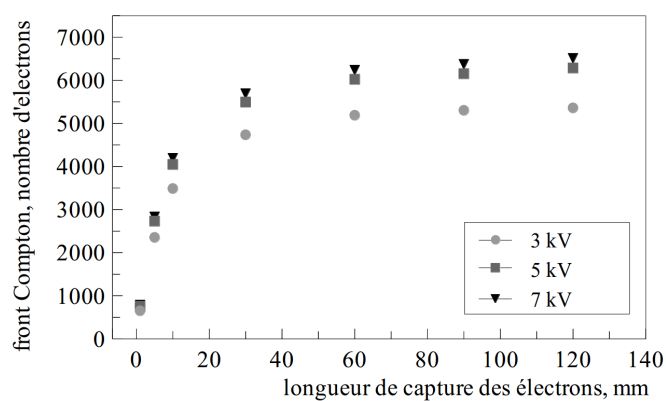


Figure 5.4 – Simulation de la variation de la position du front Compton dans le TMSi en fonction de la longueur de capture des électrons pour différents champs électriques appliqués.

même titre que dans le TMSi, un front net qui peut permettre de quantifier l'efficacité de collection de charge.

Cas d'une chambre d'ionisation avec grille de Frisch

Nous avons également étudié le signal attendu dans une chambre d'ionisation dotée d'une grille de Frisch positionnée à 2 mm de l'anode. Le résultat du modèle de transport de charge est représenté sur la figure 5.5. L'utilisation de la grille de Frisch permet de s'affranchir de la dépendance de l'amplitude de l'impulsion de charge mesurée avec la position d'interaction du photon dans le liquide (annexe A). La charge induite sur l'anode par le déplacement des électrons est ainsi directement proportionnelle à l'énergie déposée. Grâce à cela, dans le cas du TMSi, les deux fronts Compton correspondant aux deux émissions γ de la source de ^{60}Co peuvent être discernés jusqu'à des longueurs de capture des électrons inférieures à 5 mm. Dans le cas du TMBi, les pics photoélectriques sont également observables, mais uniquement pour une longueur de capture des électrons, et donc un temps de vie, suffisamment longs.

Une mesure avec une chambre d'ionisation dotée d'une grille de Frisch aurait donc permis d'estimer la résolution en énergie de la chambre d'ionisation, en mesurant la dispersion des pics photoélectriques dans le cas du TMBi. Mais elle aurait également nécessité une longueur moyenne de capture des électrons supérieure à 5 fois la distance entre les électrodes (soit $\lambda = 60$ mm) pour permettre de visualiser les pics photoélectriques. Nous avons donc choisi, dans le cadre de cette thèse, de nous limiter à l'étude des impulsions de charge induites dans une chambre d'ionisation sans grille de Frisch.

2.2 Mesure du front de montée des impulsions de charge

Une seconde méthode consiste à étudier la dérive des électrons dans les liquides en interprétant la forme du front de montée des impulsions de charge. Pour cela, nous mesurons les impulsions de charge induites par les muons cosmiques. En effet, la distribution de charge créée par un muon traversant la chambre d'ionisation d'une électrode à l'autre est uniformément répartie le long de la trace du muon. Le front de montée du courant induit par les électrons ne dépend donc pas de l'angle d'incidence du muon, ni de sa position d'interaction, mais seulement du temps de vie des électrons et de leur mobilité. Le courant induit sur l'anode par le déplacement des électrons libérés par un muon s'exprime par :

$$i_{\text{muon}}(t) = Ne \frac{\mu E}{D} \left(1 - \frac{\mu E}{D} t \right) e^{-t/\tau}, \quad (5.4)$$

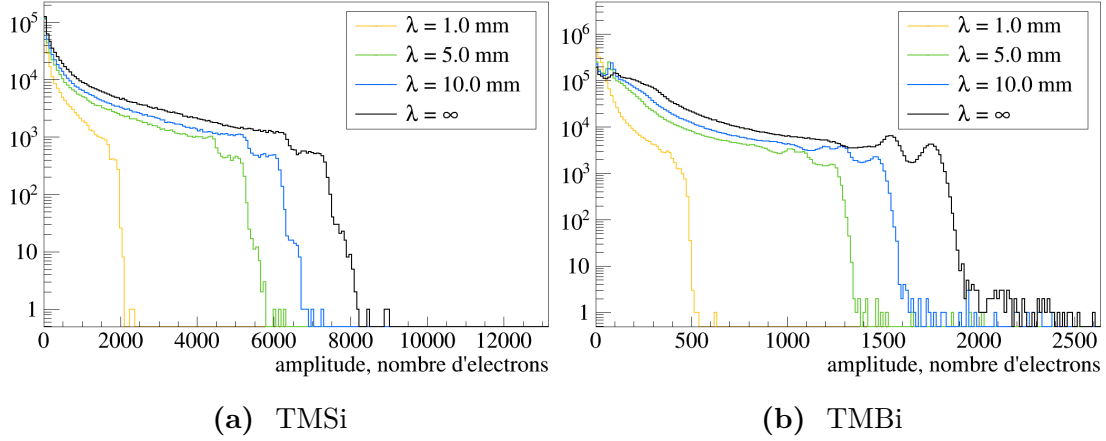


Figure 5.5 – Simulation des spectres d’amplitude des impulsions de charge induites par la source de ^{60}Co en fonction de la longueur de capture λ des électrons dans une chambre d’ionisation avec grille de Frisch, exprimés en nombre d’électrons.

avec Ne la charge libérée par le passage du muon.

Nous étudions dans un premier temps la réponse impulsionnelle du préamplificateur de charge connecté à la chambre d’ionisation. Pour cela, nous injectons un signal test sur la capacité d’injection du préamplificateur, ce qui correspond à une charge injectée notée Q_{in} . Nous mesurons ensuite le signal de sortie V_{out} défini par :

$$Q_{\text{in}}(t) = Q_0 \delta(t) \quad \Rightarrow \quad V_{\text{out}}(t) = V_0 h(t), \quad (5.5)$$

avec $h(t)$ la réponse impulsionnelle du préamplificateur.

Lorsqu’un muon traverse la chambre d’ionisation, le signal physique mesuré V_{mes} est modélisé comme la convolution du courant induit sur l’anode par le déplacement des électrons libérés par le muon et de la réponse impulsionnelle :

$$Q_{\text{muon}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} i_{\text{muon}}(t) dt \quad \Rightarrow \quad V_{\text{mes}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} i_{\text{muon}}(t-s) h(s) ds. \quad (5.6)$$

Le temps de vie et la mobilité des électrons sont des paramètres libres utilisés pour reproduire la forme du signal mesuré. Dans la pratique, nous choisissons de travailler avec les dérivées de la réponse impulsionnelle et du signal mesuré pour simplifier l’analyse des signaux. En effet, une propriété du produit de convolution est : $(f * g)' = f' * g = f * g'$. Ainsi :

$$\frac{dV_{\text{mes}}}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} i_{\text{muon}}(t-s) \frac{dh}{ds} ds. \quad (5.7)$$

Les figures 5.6 à 5.8 illustrent les calculs de la dérivée de la réponse impulsionnelle, du courant induit par les électrons libérés par le muon et de la convolution de ces deux

fonctions pour différents temps de vie des électrons. Pour optimiser le rapport signal sur bruit sans dégrader l'information sur le temps de montée, les impulsions de charge mesurées dont l'amplitude est supérieure à $3 \cdot \text{RMS}$ de la ligne de base sont sommées et normalisées. De cette façon, le bruit se moyenne et le rapport signal sur bruit de l'impulsion de charge résultante est amélioré.

3 Mesures d'impulsions de charge induites dans le TMSi

Les mesures utilisant la chambre d'ionisation en mode impulsionnel ont été effectuées tout d'abord avec le TMSi qui sert une fois encore à valider notre appareillage de mesure. Un premier travail de diagnostic et de réduction du bruit de mesure a été mis en œuvre pour atteindre un niveau de bruit compatible avec la détection d'impulsions de charge dans le TMSi.

3.1 Instrumentation bas bruit

La chambre d'ionisation est alimentée par un module CAEN N471A. Les précautions employées pour les mesures en courant décrites dans le chapitre 3 sont toujours valables :

- (i) la mécanique de serrage de la chambre d'ionisation est reliée à la masse pour dériver une partie des courants de fuite circulant dans la céramique Al_2O_3 vers la masse,
- (ii) la chambre d'ionisation est placée à l'intérieur d'une cage de Faraday,
- (iii) le taux d'humidité à l'intérieur de la cage est limitée grâce à la présence de gel de silice,
- (iv) un onduleur, un transformateur d'isolement et une terre locale stabilisent l'alimentation et isolent l'appareillage de mesure du réseau public,
- (v) un filtre passe-bas atténue le bruit du module d'alimentation haute tension.

La chambre d'ionisation est suivie du préamplificateur Münster. Pour optimiser le rapport signal sur bruit, nous utilisons le postamplificateur shaper de gain 50 et de temps de mise en forme 3 μs . L'acquisition des signaux est effectuée grâce à un oscilloscope LeCroy 6030. Le schéma électrique est illustré sur la figure 5.9. Sans la chambre d'ionisation, la chaîne de mesure présente une ENC de 80 ± 3 électrons RMS pour une capacité d'entrée de 0 pF.

Diagnostic de bruit avec un préamplificateur commercial

Les premiers tests ont été effectués avec un préamplificateur commercial CREMAT CR-110 de capacité de feedback $C_f = 1,4 \text{ pF}$. L'ENC mesurée de ce préamplificateur avec

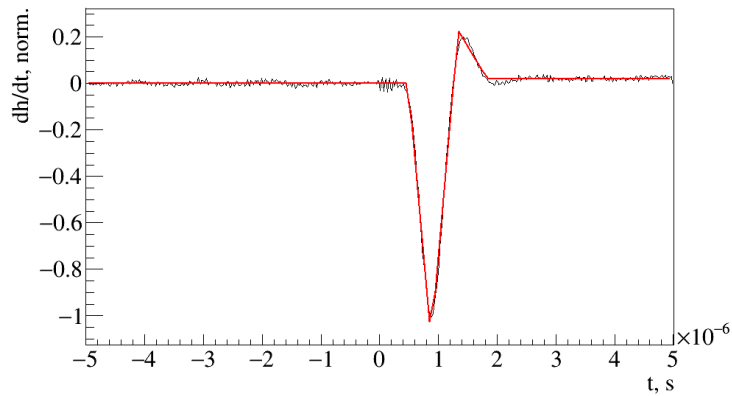


Figure 5.6 – Dérivée normalisée de la réponse impulsionnelle mesurée du préamplificateur Saclay connecté à la chambre d'ionisation.

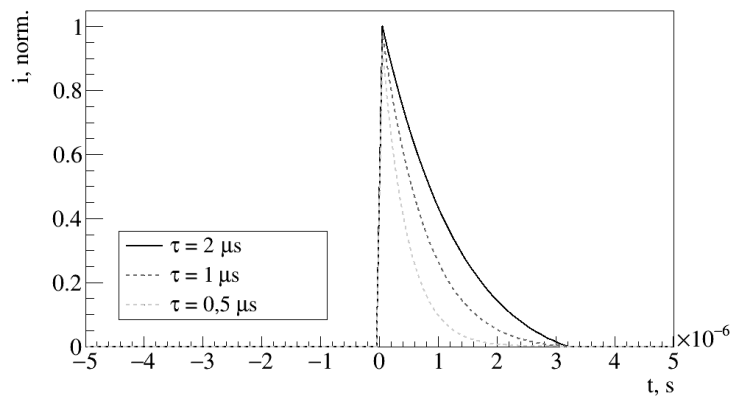


Figure 5.7 – Courant normalisé induit sur l'anode par le déplacement des électrons libérés par un muon traversant la chambre d'ionisation pour différents temps de vie τ des électrons.

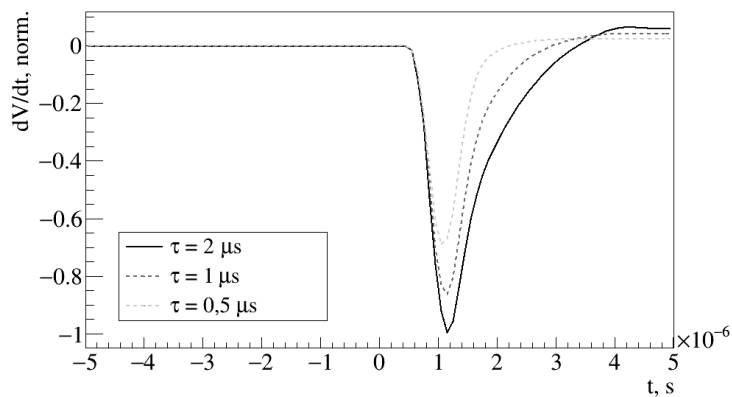


Figure 5.8 – Convolution du courant induit sur l'anode par le déplacement des électrons libérés par un muon et de la dérivée de la réponse impulsionnelle, pour différents temps de vie τ des électrons.

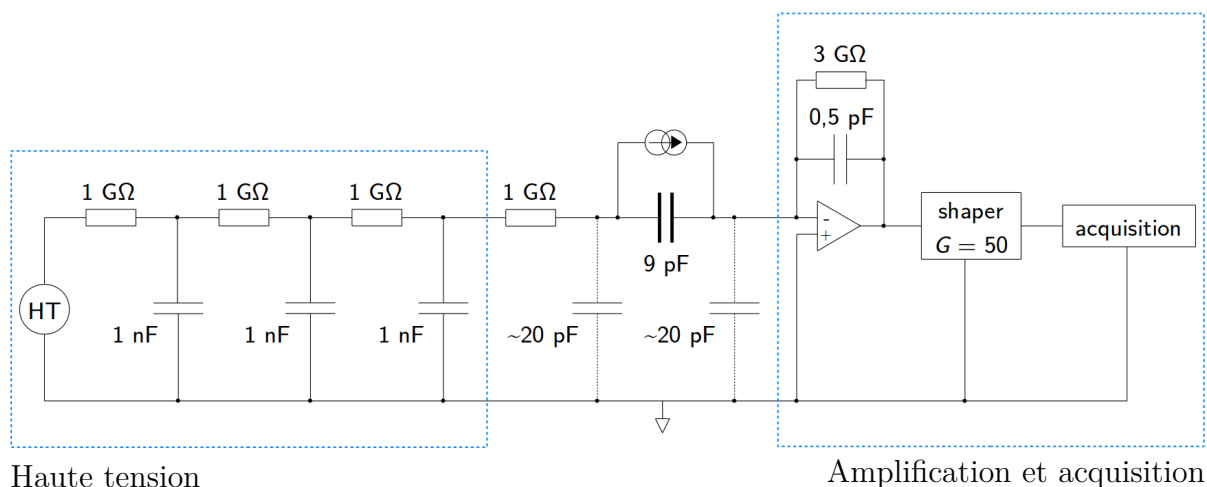


Figure 5.9 – Circuit électrique de mesure des impulsions de charge induites par la source de ^{60}Co dans la chambre d’ionisation. Cette dernière est modélisée par un condensateur de capacité 9 pF et l’impulsion de courant induite par les photons est modélisée par une source de courant. À haute fréquence, la boucle de courant se ferme au travers de la capacité parasite estimée à $\sim 20\text{ pF}$ du côté de l’alimentation HT et est détectée par le préamplificateur de charge.

0 pF de capacité d’entrée est de 321 ± 9 électrons RMS. Nous avons ensuite connecté la chambre d’ionisation seule à l’entrée du préamplificateur. Nous avons mesuré un bruit de 467 ± 13 électrons RMS. Cet excès de bruit s’explique par l’ajout d’une capacité non nulle à l’entrée du préamplificateur. Nous avons ensuite, pas à pas, ajouté les éléments du circuit placés en amont de la chambre d’ionisation en commençant par la présence du filtre passe-bas. Nous avons mesuré 486 ± 14 électrons RMS. En ajoutant le module de haute tension et en alimentant la chambre d’ionisation à 4 kV , nous avons mesuré 623 ± 17 électrons RMS malgré le filtre passe-bas à trois étages. Afin de nous affranchir des bruits rayonnés en amont de la chambre d’ionisation, nous avons placé une résistance de $1\text{ G}\Omega$ au plus près de la chambre. Les courants de fuite induits entre le filtre passe-bas et la chambre d’ionisation, entre autres au travers de la tresse de masse du câble coaxial, s’écoulent donc au travers de la capacité 1 nF plutôt qu’à travers la chambre d’ionisation où ils auraient été mesurés par le préamplificateur de charge. Après la mise en place de la résistance $1\text{ G}\Omega$, nous avons mesuré un bruit de mesure dominé par la présence de la chambre d’ionisation à l’entrée du préamplificateur. La contribution des éléments en amont de la résistance $1\text{ G}\Omega$ était négligeable.

La configuration de mesure finale avec le préamplificateur Münster nous a permis d’obtenir un bruit mesuré de 229 ± 6 électrons RMS, indépendamment de la présence du

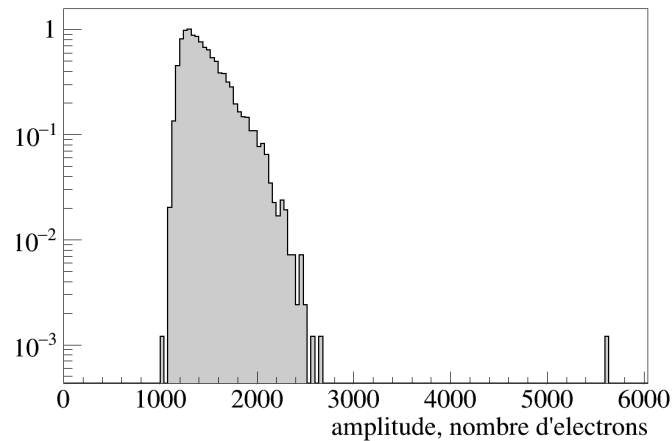


Figure 5.10 – Spectre d’amplitude des impulsions de charge induites par la source de ^{60}Co mesuré en nombre d’électrons dans le TMSi avec une haute tension appliquée de 5 kV.

filtre passe-bas et de la haute tension appliquée. Le seuil de déclenchement a été fixé à $5 \cdot \text{ENC}$, soit environ 1100 électrons.

3.2 Impulsions de charge induites par les photons

Dans les conditions décrites précédemment, nous avons pu mesurer de façon reproductible le spectre d’amplitude des impulsions de charge créées par la source de ^{60}Co dans le TMSi. Celui-ci est représenté sur la figure 5.10. Il présente un front net à 2650 ± 150 électrons. En comparant cette mesure avec le résultat du modèle de transport de charge (figure 5.4), nous avons pu estimer une longueur moyenne de capture des électrons :

$$\lambda = 4,9 \pm 0,5 \text{ mm},$$

ce qui correspond à un temps de vie des électrons :

$$\tau = \frac{\lambda}{\mu E} = 1,2 \pm 0,1 \mu\text{s},$$

avec $\mu = 100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [5.4],

$$E = 4,17 \text{ kV/cm}.$$

Le TMSi employé ici avait déjà été purifié lors des mesures en mode courant décrites dans le chapitre 3. Si on se réfère au chapitre 4 traitant de l’ultra-purification des liquides, un temps de vie des électrons dans le TMSi de l’ordre de $1 \mu\text{s}$ correspond à une concentration en impuretés équivalentes O_2 de 0,2 ppm. Or le TMSi fourni initialement par Alfa Aesar est certifié pur à 99,99%, correspondant à une concentration en impuretés de l’ordre

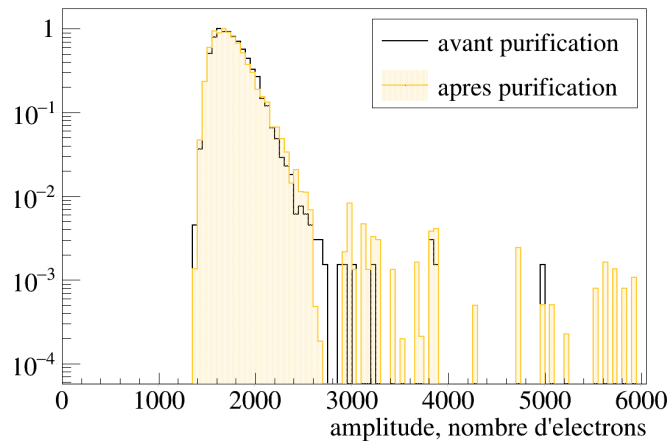


Figure 5.11 – Spectres d’amplitude des impulsions de charge induites par la source de ^{60}Co mesurés en nombre d’électrons dans le TMSi pour une haute tension appliquée de 5 kV avant et après purification.

de 100 ppm. Nous pouvons donc confirmer, grâce à cette mesure en mode impulsionnel, l’efficacité d’adsorption des zéolithes dans notre système de purification.

Afin d’essayer d’augmenter encore le temps de vie des électrons, nous avons effectué des mesures avant et après deux cycles de purification supplémentaires. Les spectres d’amplitude des impulsions de charge mesurés sont représentés sur la figure 5.11. On remarque que les spectres se superposent, ce qui montre qu’après purification le temps de vie des électrons n’a pas été amélioré. Nous pouvons supposer que nous avons atteint les limites de notre système de purification. Pour obtenir des temps de vie plus longs, d’autres méthodes doivent être mises en œuvre. Par exemple, Engler *et al.* (1999) [5.7] ont utilisé dans leur protocole de purification du TMSi un Oxysorb permettant extraire les traces résiduelles d’ O_2 par chimisorption. Ils obtenaient ainsi un temps de vie des électrons dans le TMSi de l’ordre de 30 μs .

3.3 Impulsions de charge induites par les muons

Pour détecter les impulsions de charge induites par les électrons libérés par le passage d’un muon dans la chambre d’ionisation, le signal est déclenché en coïncidence grâce à deux hodoscopes "taggers" muons. Ces derniers consistent en des scintillateurs plastiques de 2 cm d’épaisseur connectés à des photomultiplicateurs, alimentés par un module CAEN N470. Ils montrent une résolution en temps de l’ordre de quelques nanosecondes et nous permettent de dater précisément le passage du muon dans la chambre d’ionisation. Le principe de la mesure en coïncidence est représenté sur la figure 5.12.

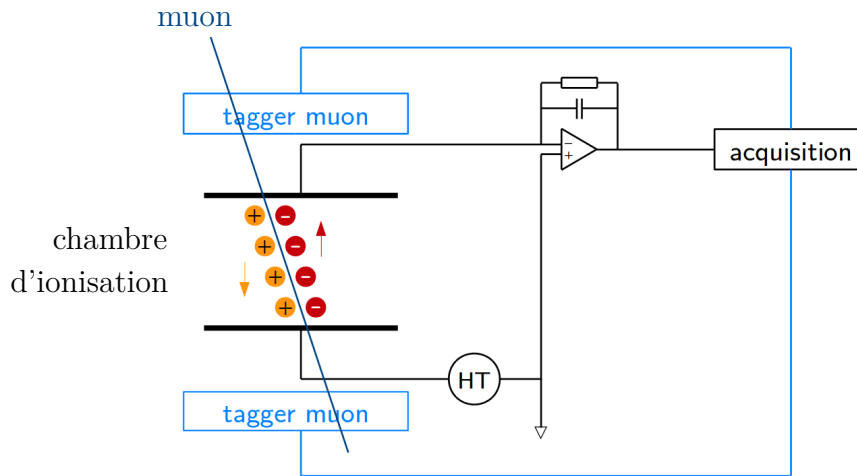


Figure 5.12 – Schéma de principe de la mesure des impulsions de charge induites par le déplacement des électrons libérés par un muon cosmique. Le signal est déclenché en coïncidence grâce à deux taggers muons (scintillateurs plastiques).

Mesure du spectre d'amplitude des impulsions

Dans un premier temps, nous avons mesuré le spectre d'amplitude des impulsions de charge de la même manière qu'avec la source de ^{60}Co , avec le préamplificateur Münster et le postamplificateur shaper. La chambre d'ionisation était alimentée à 5 kV. Le spectre, représenté sur la figure 5.13, présente une première bosse correspondant au bruit de mesure. Les taggers muons ayant un diamètre plus grand que le volume sensible de liquide, cette bosse correspond au cas fréquent où le muon a traversé les deux taggers muons, mais pas la chambre d'ionisation. La seconde bosse visible sur le spectre correspond au cas où le muon a traversé la chambre d'ionisation et a déposé de l'énergie le long de sa trace.

L'acquisition ayant duré deux jours, nous avons pu vérifier la stabilité de la mesure. En effet, les spectres représentant l'amplitude des impulsions de charge pour chacun des deux jours se superposent. Le temps de vie des électrons dans la chambre d'ionisation ne s'est donc pas dégradé au cours de l'acquisition, ce qui aurait été le signe d'un défaut de propreté ou d'une fuite dans la chambre d'ionisation.

L'amplitude de la charge induite sur l'anode par le déplacement des électrons libérés le long du passage d'un muon est donnée par :

$$|Q| = e \mathcal{E}_{\text{déposée}} \frac{G_{\text{fi}}(E)}{100} \frac{\lambda}{D} \left[1 + \frac{\lambda}{D} (e^{-D/\lambda} - 1) \right]. \quad (5.8)$$

On peut déduire de cette équation l'énergie déposée par les muons correspondant à la charge induite mesurée. D'après le spectre représenté sur la figure 5.13, l'amplitude de la

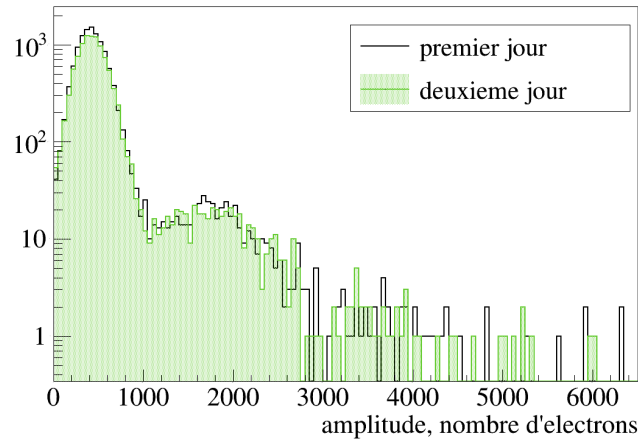


Figure 5.13 – Spectre d’amplitude des impulsions de charge induites par les muons cosmiques mesuré en nombre d’électrons dans le TMSi pour une haute tension appliquée de 5 kV.

charge induite par les électrons libérés par le muon varie approximativement entre 1200 et 3000 électrons. Cela correspond à une énergie déposée de 0,7 à 1,8 MeV. L’ordre de grandeur de l’énergie déposée par un muon dans l’eau est de 2 MeV/cm. Le TMSi ayant une densité plus faible que l’eau ($0,648 \text{ g/cm}^3$), notre estimation de l’énergie déposée par les muons dans la chambre d’ionisation est correcte. Pour une analyse plus détaillée, une simulation Monte Carlo complète est indispensable.

Mesure du temps de montée des impulsions

Afin de mesurer le temps de montée des impulsions de charge induites par les muons, nous avons utilisé le préamplificateur de charge dont le temps de montée est le plus rapide, c’est-à-dire celui développé à Saclay. D’autre part, l’utilisation du postamplificateur shaper n’est plus permise, car le front de montée de l’impulsion de charge serait mis en forme et ne refléterait plus la dérive des électrons. Le circuit de mesure est donc le même que celui représenté sur la figure 5.9, en remplaçant le préamplificateur Münster par celui de Saclay et sans amplificateur shaper. Nous avons ensuite suivi le protocole d’analyse des fronts de montée des signaux décrit dans la section 2.2.

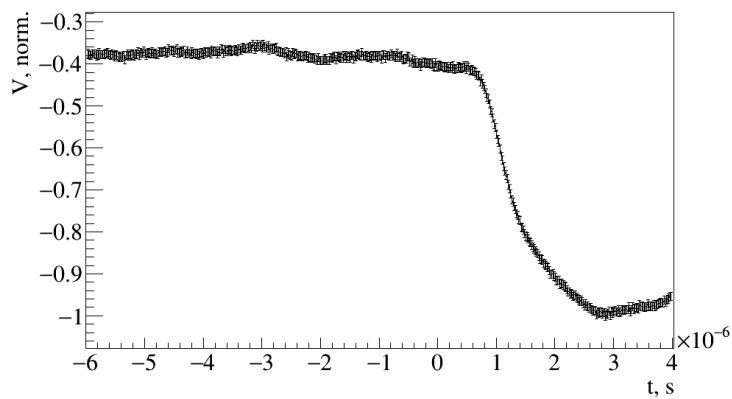
La somme normalisée des impulsions de charge dont l’amplitude est supérieure à $3 \cdot \text{RMS}$ de la ligne de base est représentée sur la figure 5.14.a. Sa dérivée est représentée sur la figure 5.14.b. Celle-ci est ajustée avec la convolution du courant théorique induit par les électrons libérés par le passage du muon et de la réponse impulsionnelle de la chaîne de mesure (équation 5.7). Le temps de vie τ et la mobilité μ des électrons sont les

paramètres libres. Nous avons obtenu :

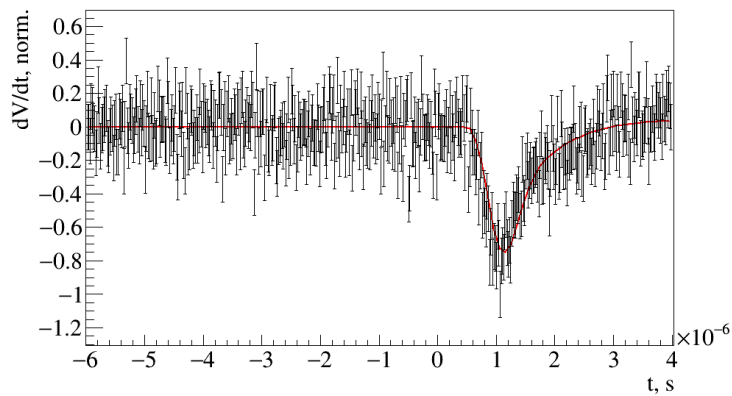
$$\tau = 1,2 \pm 0,2 \mu\text{s},$$

$$\mu = 99 \pm 8 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}).$$

Le temps de vie mesuré est donc en accord avec le temps de vie obtenu en étudiant le spectre d'amplitude des impulsions de charge induites par la source de ^{60}Co . Nous avons étudié et représenté sur la figure 5.15, les valeurs de la mobilité des électrons dans le TMSi reportées dans la littérature [5.8–5.13]. Notre mesure est en accord avec ces résultats.



(a)



(b)

Figure 5.14 – Somme normalisée (a) et sa dérivée (b), des impulsions de charge induites par le passage d'un muon dans le TMSi alimenté à 5 kV. L'ajustement de la dérivée avec l'équation 5.7 est représentée en rouge.

En étudiant la dérive des charges dans le TMSi, nous avons validé notre appareillage de mesure. L'objectif suivant est de mettre en œuvre les mêmes mesures avec le TMBi

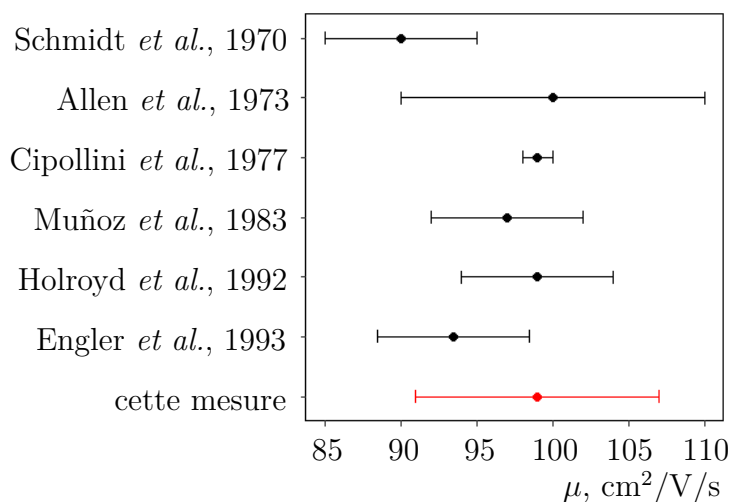


Figure 5.15 – Liste non-exhaustive de mobilités μ des électrons dans le TMSi rapportés dans la littérature par ordre chronologique. Notre mesure est représentée en rouge.

afin de mesurer le temps de vie des électrons obtenus après purification, ainsi que de quantifier la mobilité des électrons dans ce liquide.

4 Mesures d'impulsions de charge induites dans le TMBi

Dans le cas du TMBi, le rendement de production de charge mesuré est plus faible que celui du TMSi d'un facteur 6. L'amplitude des impulsions de charge, pour une même énergie déposée dans le liquide, sera donc six fois plus faible. Or le bruit de la chaîne d'acquisition complète avec le préamplificateur Münster atteint 229 ± 6 électrons RMS. La figure 5.3.b, représentant le spectre d'amplitude des impulsions de charge induites par la source de ^{60}Co attendu dans le TMBi, montre que seule une longueur moyenne de capture des électrons supérieure à 10 mm permettrait de mesurer les impulsions de charge en delà du bruit de mesure.

Le niveau de bruit mesuré correspond à une capacité à l'entrée du préamplificateur Münster de l'ordre de 90 pF (figure 5.2.b). Or la capacité de la chambre d'ionisation utilisée pour les mesures avec le TMSi a été mesurée à l'aide d'un capacimètre portable de la marque Keysight. Nous avons obtenu une capacité de 9,4 pF entre les électrodes et une capacité de 3,2 pF pour le petit câble faisant la liaison entre la chambre d'ionisation et le préamplificateur. Nous avons également mesuré la capacité entre l'une des électrodes et la masse et avons obtenu 17,5 pF. La capacité totale répartie vaut alors de l'ordre de 36 pF. Nous n'atteignons pas une capacité compatible avec le niveau de bruit mesuré en sortie du préamplificateur. Il y a donc des capacités parasites de l'environnement que

nous ne maîtrisons pas.

Afin de réduire le bruit de mesure, nous avons souhaité utiliser une chambre d'ionisation dont la capacité serait plus faible. Pour cela, dans la cadre de la collaboration avec l'Université de Münster, l'Institut für Kernphysik nous a fait parvenir une chambre d'ionisation de leur conception caractérisée par des électrodes immergées dans le liquide et séparées de 5 mm. La capacité de cette chambre d'ionisation est donc estimée à :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{D} = 1,7 \text{ pF}, \quad (5.9)$$

avec ε_0 la permittivité du vide de $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m,

ε_r la permittivité relative du TMSi de 1.92 [5.14],

S la surface des électrodes en regard de $4,9 \text{ cm}^2$,

D la distance entre les électrodes de $0,5 \text{ cm}$.

Il s'agit de l'estimation de la capacité due aux électrodes en regard. En réalité il faut ajouter les capacités parasites liées à l'environnement. Pour les estimer, une mesure aurait été nécessaire.

La nouvelle chambre d'ionisation a donc été assemblée et montée sur le banc de purification du TMBi et est représentée sur la figure 5.16. Le bruit mesuré de la chaîne d'acquisition avec le préamplificateur Münster et le postamplificateur shaper est de l'ordre de 170 électrons RMS. Il s'agit d'une mesure préliminaire estimée uniquement par la RMS de la ligne de base du signal mesuré en sortie du préamplificateur. La chambre d'ionisation était remplie de TMBi et non alimentée.

Rapport d'accident

Lors de la première mise sous tension de la chambre d'ionisation remplie de TMBi, une explosion a eu lieu (sans faire de victimes). Nos premières constatations semblent indiquer un déroulement de l'événement suivant :

- (i) une décomposition du TMBi en bismuth métallique (figure 5.17.b) et en alcanes légers à l'intérieur de la chambre d'ionisation entraînant une forte surpression de gaz,
- (ii) la rupture de l'étanchéité de la chambre d'ionisation (figure 5.17.a) provoquant une fuite de triméthylbismuth et d'alcanes,
- (iii) l'explosion des alcanes chauds au contact de l'air.

À ce jour, la décomposition initiale du TMBi dans la chambre d'ionisation n'est pas expliquée. Les paramètres de contrôle du banc de purification juste avant l'explosion étaient

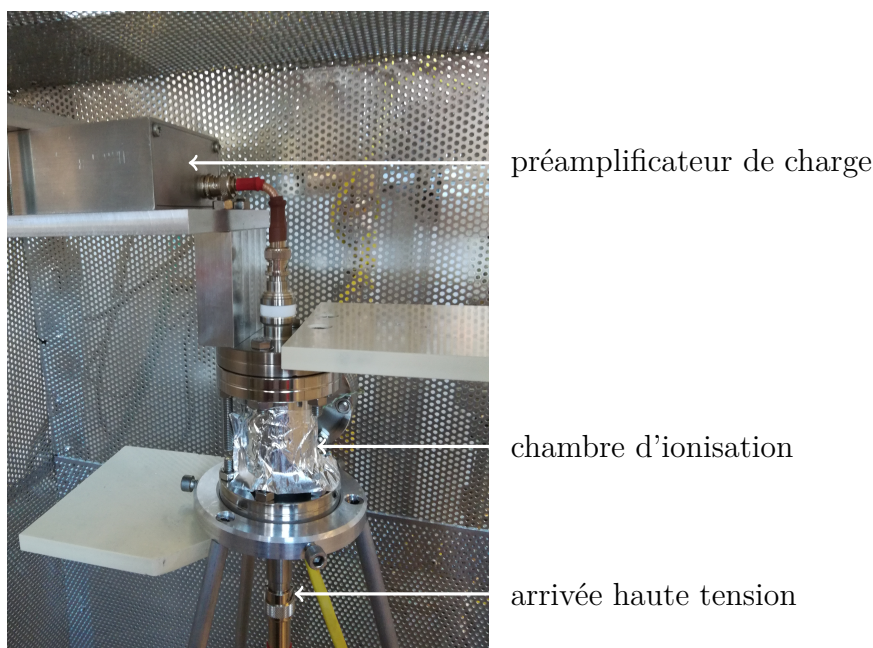


Figure 5.16 – Photographie de la chambre d'ionisation développée par l'Institut für Kernphysik (Münster, Allemagne) et montée sur le banc de purification du TMBi.

normaux. Notamment, la Baratron positionnée au dessus de la chambre d'ionisation affichait une pression de 37 mbar correspondant à la pression de vapeur saturante du TMBi à 20 °C. La haute tension appliquée sur la chambre d'ionisation était inférieure à 1,5 kV, donc bien en deçà des tensions appliquées sur le TMBi lors des mesures en courant effectuées avec la première chambre d'ionisation (8 kV). Aucun choc mécanique ou thermique n'a eu lieu sur le banc de purification avant l'explosion. La chambre d'ionisation était positionnée sur un trépied permettant d'éviter tout stress mécanique sur l'isolateur en verre permettant le contrôle du niveau de liquide dans la chambre d'ionisation. La principale différence entre nos précédentes mesures et ce nouvel appareillage est la chambre d'ionisation elle-même. Le réexamen des plans et des photos du montage de la chambre ne montre aucune erreur de conception ou de montage. Les hypothèses avancées aujourd'hui pour expliquer la décomposition du TMBi sont encore spéculatives et nécessiteraient des tests approfondis pour devenir fondées.

Nous n'avons donc pas pu mettre en œuvre de mesures d'impulsions de charge induites dans le TMBi.

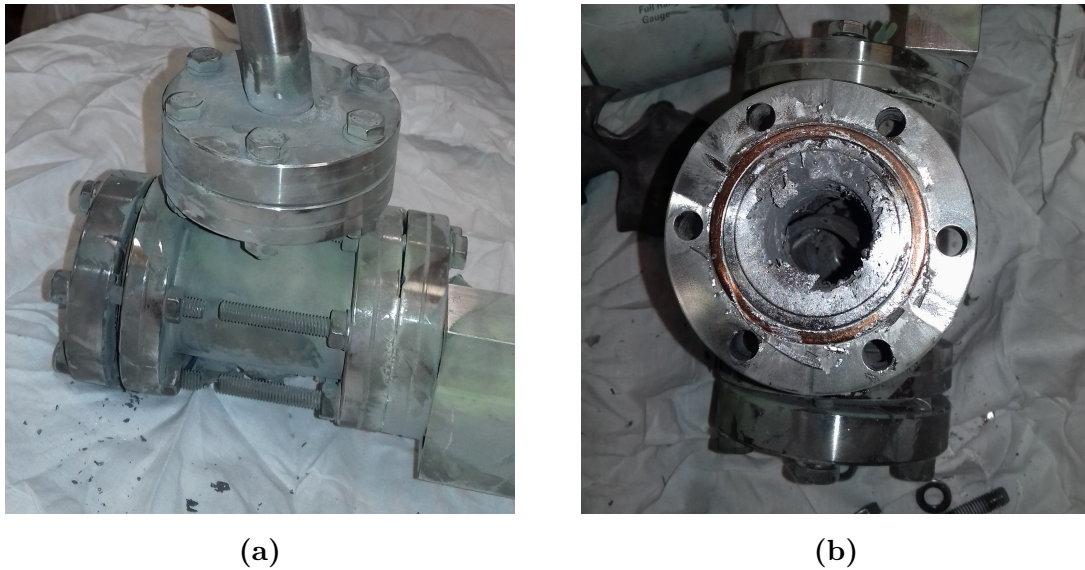


Figure 5.17 – Photographies de la chambre d’ionisation après explosion. La photographie (a) montre la rupture de l’étanchéité de la chambre au niveau des joints DN40 CF. La photographie (b) montre le dépôt métallique visible sur la portée de joint indiquant une décomposition initiale du TMBi sans oxygène.

Bibliographie

- [1] C. de la Taille. Basics on preamplifiers and shapers. École d’électronique analogique de l’IN2P3, La Londe Les Maures (France), Septembre 2008.
- [2] P. Vallerand. Les préamplificateurs dans la chaîne d’instrumentation nucléaire. Séminaire GANIL, Caen (France), 2012.
- [3] M. Schrader. Thèse de doctorat, Institut für Physik Johannes Gutenberg, Universität Mainz, 1990.
- [4] W.F. Schmidt. Charge carrier energetics and dynamics in nonpolar liquids. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 327(1):83–86, 1993.
- [5] S. Jan, G. Santin, D. Strul *et al.* GATE : a simulation toolkit for PET and SPECT. *Phys. Med. Biol.*, 49(19):4543, 2004.
- [6] S. Agostinelli, J. Allison, K. Amako *et al.* GEANT4—a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 506(3):250–303, 2003.
- [7] J. Engler, F. Fessler, J.R. Hörandel *et al.* A warm-liquid calorimeter for cosmic-ray hadrons. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 427(3):528–542, 1999.

- [8] W.F. Schmidt, A.O. Allen. Mobility of electrons in dielectric liquids. *J. Chem. Phys.*, 52(9):4788–4794, 1970.
- [9] A.O. Allen, R.A. Holroyd. Chemical reaction rates of quasi free electrons in nonpolar liquids. *J Phys Chem*, 78(8):796–803, 1974.
- [10] N.E. Cipollini, A.O. Allen. Electron mobilities in liquid tetramethylsilane at temperatures up to the critical point. *J. Chem. Phys.*, 67(1):131–133, 1977.
- [11] R.C. Muñoz, G. Ascarelli. Measurement of the room-temperature hall mobility of injected electrons in liquid tetramethylsilane. *Chem. Phys. Lett.*, 94(2):235–239, 1983.
- [12] R.A. Holroyd, W.F. Schmidt. On the low field electron mobility of tetramethylsilane. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 311(3):631–632, 1992.
- [13] J. Engler, J. Knapp, G. Vater. Electron conduction in methylsilanes and their mixtures. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 327(1):102–106, 1993.
- [14] S. Geer, R.A. Holroyd, F. Ptohos. Search for new room temperature liquids for use in ionization chambers. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 301(1):61–68, 1991.

Sommaire

1	Conclusion	119
2	Discussions	121
2.1	Conséquences en termes de détection de photons γ	121
2.2	Potentiel d'utilisation du TMBi pour l'imagerie TEP	123
3	Perspectives	126
3.1	Collaboration BOLD-PET	126
3.2	Projet ClearMind	127
	Bibliographie	127

CaLIPSO est un concept de détecteur de photons conçu pour l'imagerie TEP du cerveau à haute résolution. Il s'agit d'une chambre à projection temporelle utilisant comme milieu de détection le TMBi liquide. L'objectif de cette thèse était d'étudier le potentiel d'utilisation du TMBi comme milieu de détection. Pour cela, nous avons caractérisé la production de charge dans le liquide en utilisant une chambre d'ionisation selon deux modes de fonctionnement : le mode courant et le mode impulsionnel. La conclusion et la discussion de ces résultats sont présentées ici, ainsi que les perspectives du projet CaLIPSO.

1 Conclusion

Nous avons tout d'abord réalisé la première détermination du rendement de production de charge du TMBi. Il s'agit du nombre d'électrons libérés par unité de 100 eV

d'énergie déposée dans le liquide. Pour cela, nous avons dû mettre en œuvre une mesure très bas bruit du courant induit par une source de ^{60}Co dans une chambre d'ionisation conçue uniquement avec des matériaux compatibles avec le TMBi. En parallèle, une simulation Monte Carlo de la chambre d'ionisation nous a permis d'étudier précisément le dépôt d'énergie des photons dans le volume sensible de liquide pour pouvoir en déduire le rendement de production de charge.

Toutes ces manipulations ont été effectuées dans un premier temps avec un liquide de référence, le TMSi. Largement documenté dans la littérature dans le cadre des chambres d'ionisation liquides, il nous a permis de valider nos méthodes de mesure. Nous avons ainsi mesuré le rendement de production de charge du TMSi en accord avec les valeurs reportées dans la littérature. Nous avons par la suite montré que le rendement de production de charge du TMBi est un facteur 6 inférieur à celui d'autres liquides organométalliques, tel que le TMSi. D'autre part, la théorie d'Onsager, usuellement employée pour décrire la recombinaison dans les diélectriques liquides, ne s'applique pas au TMBi.

Pour comprendre ces divergences, des calculs en chimie quantique ont révélé la capacité des molécules de TMBi à capturer les électrons libres. Cela implique un mécanisme de piégeage supplémentaire pour les électrons à proximité de leurs cations parents. Nous avons montré que cet effet est lié à la structure pyramidale du TMBi. Le bismuth, étant un sommet de cette pyramide, représente alors un centre de capture des électrons.

D'autre part, la quantité d'impuretés électronégatives contenues dans le liquide doit être maîtrisée. En effet, les électrons libres sont susceptibles d'être piégés par ces impuretés, ce qui entraîne la conversion d'un électron à haute mobilité en un ion lent qui ne contribue plus à une induction rapide du signal. Ainsi, pour pouvoir mettre en œuvre une mesure des impulsions de charge dans les liquides, nous avons développé un système de purification basé sur les protocoles décrits dans la littérature. Le TMBi étant pyrophorique, toutes les manipulations ont été effectuées sous vide. Le premier banc de purification, utilisant trois technologies de zéolithes différentes, a été dédié au TMSi. Nous avons pu montrer l'efficacité d'adsorption des tamis moléculaires grâce à une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Un deuxième banc de purification a été développé pour le TMBi. Ce dernier s'est avéré réagir chimiquement avec deux des trois zéolithes utilisées pour le purifier. Finalement, seules les zéolithes 4A sous forme de poudre se sont montrées chimiquement compatibles avec ce liquide.

Deux types de mesures des impulsions de charge induites dans le TMSi ont pu être mises en œuvre afin d'optimiser notre appareillage de mesure. Pour commencer, une mesure du spectre d'amplitude des impulsions de charge induites par les photons émis

par la source de ^{60}Co nous a permis de quantifier l'efficacité de collection des charges, avec un temps de vie des électrons de l'ordre de $1\ \mu\text{s}$. Par la suite, nous avons étudié le front de montée des impulsions de charge induites par des muons cosmiques. Cette seconde mesure a permis de valider la mesure du temps de vie des électrons obtenue avec les photons, ainsi que de déterminer la mobilité des électrons dans le TMSi en accord avec la littérature.

Nous avons ensuite souhaité poursuivre ces mesures avec le TMBi. Le faible rendement de production de charge du TMBi impliquait une faible amplitude des impulsions de charge. Pour réduire le bruit de mesure de notre appareillage, nous avons assemblé une nouvelle chambre d'ionisation ayant une capacité plus faible, développée par nos collaborateurs de l'Université de Münster. Lors de la première mise sous tension de la chambre remplie de TMBi, une explosion, dont la cause reste inexpliquée, a eu lieu.

Pour finir, nous discutons maintenant les conséquences des résultats obtenus au cours de ces travaux en termes de détection de photons et de potentiel d'utilisation du TMBi pour l'imagerie TEP.

2 Discussions

2.1 Conséquences en termes de détection de photons γ

Résolution en énergie

Nous avons mesuré un rendement de production de charge du TMBi 6 fois inférieur aux rendements d'autres liquides organométalliques. Or, un rendement de production de charge faible implique que le nombre d'électrons libérés par le photon incident est également faible. La première conséquence de ce résultat en termes de détection est une dégradation de la résolution en énergie du détecteur. Celle-ci est définie comme la largeur à mi-hauteur du pic d'énergie mesuré divisée par la position de ce pic. Elle est statistiquement limitée par les fluctuations aléatoires du nombre de porteurs de charge libérés pour la même énergie déposée dans le détecteur. En modélisant la formation des porteurs de charge par un processus de Poisson, l'écart-type des fluctuations statistiques vaut : $\sigma = \sqrt{N}$ avec N le nombre moyen de porteurs de charge générés. Dans le cas d'un ajustement gaussien, la largeur à mi-hauteur du pic d'énergie mesuré est de $2,35\ \sigma$. La limite statistique de la résolution en énergie vaut alors : $(2,35\ \sqrt{N})/N$.

Par exemple, pour un champ électrique appliqué de $7\ \text{kV}/\text{cm}$, le nombre d'électrons libérés par un photon de $500\ \text{keV}$ interagissant par effet photoélectrique dans le TMBi

vaut en moyenne :

$$N = \mathcal{E}_{\text{déposée}} \frac{G_{fi}(E)}{100} \simeq 850 \text{ électrons,}$$

avec $\mathcal{E}_{\text{déposée}}$ l'énergie déposée par le photon incident de 500 keV,

E le champ électrique appliqué de 7 kV/cm,

$G_{fi}(E)$ le rendement de production de charge du TMBi à 7 kV/cm de 0,17.

La limite statistique de la résolution en énergie dans le TMBi vaut donc 8,1% quelque soit le bruit de l'électronique de lecture.

En comparaison, dans le xénon liquide, le rendement de production de charge à 7 kV/cm atteint environ 6,1 électrons pour 100 eV d'énergie déposée [6.1], soit environ 40 fois plus que dans le TMBi. Le nombre moyen d'électrons libérés par un photon de 500 keV interagissant par effet photoélectrique vaut $\sim 30\,000$ électrons. La résolution en énergie dans ce cas n'est donc statistiquement limitée qu'à 1,4%.

Mobilité des électrons

Le détecteur CaLIPSO est conçu comme une chambre à projection temporelle. La profondeur d'interaction du photon peut être déduite du retard entre le temps d'interaction du photon mesuré par le détecteur optique et le temps de collection des charges. Pour cela, la mobilité μ des électrons dans le TMBi doit être mesurée.

Nous n'avons pas pu mettre en œuvre de mesure du temps de dérive des charges dans le TMBi pour en déduire la valeur de mobilité des électrons. Or, selon l'étude de Jay-Gerin *et al.* (1993) [6.2], il existe une corrélation entre la mobilité des électrons et le rendement de production de charge du liquide. Il s'agit d'une corrélation empirique obtenue à partir de liquides pour lesquels la mobilité est supérieure à $0,1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, définie par :

$$G_{fi}^0 = a(\mu^n), \quad (6.10)$$

avec $a = 0,21 \pm 0,02$,

$n = 0,31 \pm 0,05$.

Le calcul appliqué au TMBi donne une mobilité : $\mu = 0,05 \pm 0,03 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Cette corrélation montre, sans pour autant représenter une estimation fiable de μ , que la mobilité des électrons dans le TMBi est probablement très faible, notamment en comparaison de la mobilité des électrons dans le TMSi. Or la conséquence d'une faible mobilité des électrons est un long temps de dérive dans le détecteur et donc un risque d'empilement des impulsions de charge induites par les photons. Pour pouvoir évaluer le potentiel d'utilisation du TMBi dans le détecteur CaLIPSO, une mesure précise de la mobilité des électrons dans le TMBi reste donc un objectif prioritaire.

Détection par le plan de charge multi-pixelisé

Nous venons de voir que le faible rendement de production de charge du TMBi implique une résolution en énergie limitée et une faible mobilité des électrons. Cependant, si le rapport signal sur bruit est suffisant, la détection des impulsions de charge permet toujours un positionnement 2D des interactions des photons dans la chambre d'ionisation par le plan de charge multi-pixelisé.

Pour cela, il est prévu d'utiliser les ASICs IDeF-X HD [6.3]. Chaque canal est constitué d'un préamplificateur de charge qui convertit la charge induite à son entrée en une impulsion de tension, qui est mise en forme par les étages de gain et de filtrage (shaper). L'ENC totale du canal IDeF-X HD couplé à un détecteur peut être exprimée par l'équation suivante [6.3] :

$$\text{ENC}^2 = \alpha_{\parallel} i_D t_{\text{shaping}} + (C_0 + C_D)^2 \frac{\alpha_{\text{TH}}}{t_{\text{shaping}}} + (C_0 + C_D)^2 \alpha_{1/f}, \quad (6.11)$$

avec $\alpha_{\parallel} = 16,7 \text{ électrons}^2/(\text{ns} \cdot \text{nA})$,

$\alpha_{\text{TH}} = 488^2 \text{ électrons}^2 \cdot \text{ns}/\text{pF}^2$,

$\alpha_{1/f} = 5,67^2 \text{ électrons}^2/\text{pF}^2$,

C_0 la capacité d'entrée de l'ASIC de 4,2 pF,

t_{shaping} le temps de mise en forme de l'amplificateur shaper en ns,

i_D le courant d'obscurité du détecteur en nA,

C_D la capacité du détecteur en pF.

Le détail des sources de bruit modélisées dans cette équation peut être trouvé dans la référence [6.3]. En considérant une capacité de détecteur de 0,1 pF (correspondant à un pixel de détection) et un courant d'obscurité $<1 \text{ pA}$, l'ENC équivalente est estimée à 35 électrons RMS pour un temps de mise en forme du signal de 10 μs . Or l'amplitude maximale de l'impulsion de charge induite par un photon de 500 keV dans le TMBi est d'environ 850 électrons à 7 kV/cm. Le rapport signal/bruit est dans ce cas supérieur à 20. Le signal de charge peut donc être utilisé pour localiser les interactions des photons en 2D via le plan de charge multi-pixelisé, et ce, malgré le faible rendement de production de charge du TMBi.

2.2 Potentiel d'utilisation du TMBi pour l'imagerie TEP

Coïncidences diffusées

Le détecteur CaLIPSO a été conçu pour l'imagerie TEP du cerveau à haute résolution. Or, pour s'affranchir d'une partie des coïncidences diffusées dans le corps du patient, les

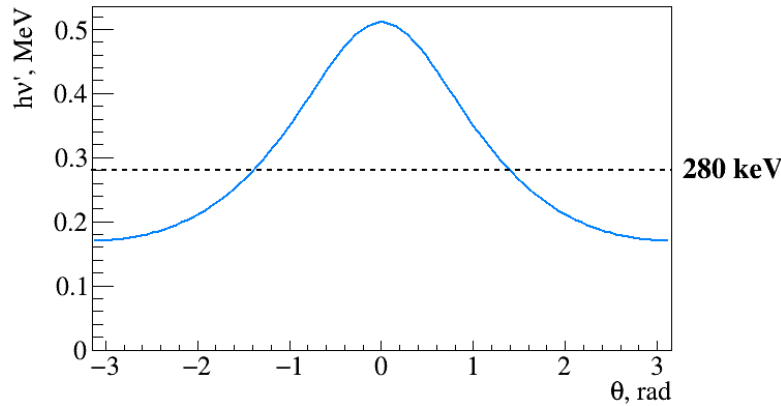


Figure 6.18 – Énergie $h\nu'$ du photon diffusé par effet Compton en fonction de son angle θ de diffusion. La limite à 280 keV correspond à l'énergie seuil pour détecter le rayonnement Cherenkov dans le détecteur CaLIPSO.

scanners TEP utilisent une fenêtre spectrométrique centrée sur le pic à 511 keV. Dans ce contexte, une dégradation de la résolution en énergie des détecteurs composant le scanner entraîne une capacité réduite à discriminer les coïncidences diffusées et donc une détérioration du contraste de l'image.

Cependant, le signal mesuré dans le détecteur CaLIPSO est déclenché par un rayonnement Cherenkov qui n'est détecté efficacement que pour les électrons dont l'énergie est supérieure à 280 keV [6.4]. Ainsi, si le photon de 511 keV subit une diffusion Compton avant d'atteindre le détecteur, il doit avoir une énergie minimale de 280 keV et interagir par effet photoélectrique pour pouvoir être détecté et ainsi risquer de détériorer le contraste de l'image. Or l'énergie du photon diffusé par effet Compton varie avec l'angle de diffusion en :

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{h\nu}{m_e c^2} = 1, \quad (6.12)$$

avec $h\nu'$ l'énergie du photon diffusé,

$h\nu$ l'énergie initiale du photon de 0,511 MeV,

$m_e c^2$ l'énergie de masse de l'électron de 0,511 MeV,

θ l'angle de diffusion du photon.

La figure 6.18 représente l'énergie du photon diffusé en fonction de son angle de diffusion. Le seuil situé une énergie de 280 keV implique que les photons diffusés dans le corps du patient à un angle supérieur à 1,4 rad ($\sim 80^\circ$) ne seront pas détectés.

Cependant, la plupart des photons de 511 keV diffusés par effet Compton ont un angle de diffusion faible. La formule de Klein-Nishina exprime la section efficace différentielle des photons diffusés en fonction de leur angle de diffusion [6.5]. On peut ainsi voir sur la

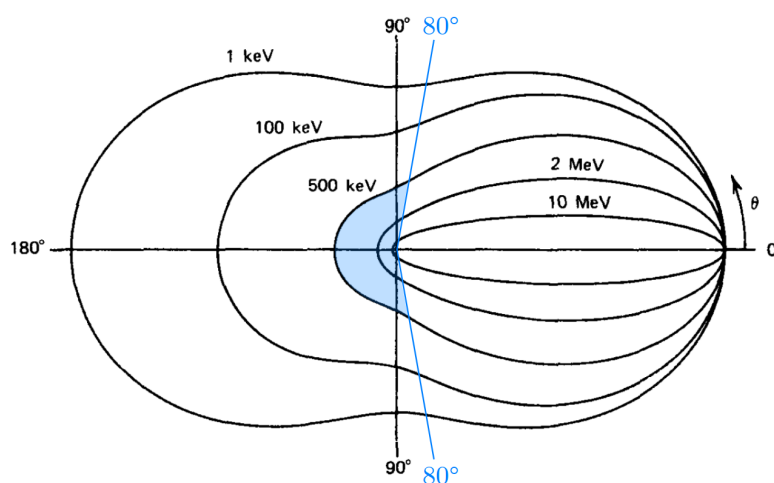


Figure 6.19 – Diagramme polaire de la distribution de Klein-Nishina de la section efficace de l'angle θ de diffusion d'un photon pour différentes énergies initiales [6.5]. Les photons diffusés avec un angle supérieur à $\theta = 80^\circ$ ne sont pas détectés.

figure 6.19 que les photons de 500 keV ont une faible probabilité d'être diffusés à un angle supérieur à 80° . Ainsi, seule une faible portion des coïncidences diffusées sera discriminée par le détecteur grâce au seuil de détection du rayonnement Cherenkov. En revanche, les photons les plus diffusés (dont l'angle de diffusion vaut entre 80° et 180°), et donc les plus susceptibles de réduire le contraste de l'image, seront efficacement éliminés.

À présent, pour pouvoir quantifier cet effet et en déduire la qualité d'image pouvant être atteinte avec des détecteurs utilisant le TMBi, une simulation Monte Carlo complète du scanner est nécessaire et devra être mise en œuvre dans la suite du projet.

Imagerie TEP pré-clinique

Nous avons observé, lors de nos expériences avec le TMBi, qu'une explosion s'est produite dans des conditions qui ne sont pas encore totalement comprises. Des études sont actuellement en cours pour déterminer l'origine de cet événement, et en particulier la cause de la désintégration initiale du TMBi en bismuth métallique et en alcanes légers. L'utilisation de TMBi dans un contexte hospitalier sera désormais conditionnée par la compréhension complète du comportement du TMBi sous tension. Une alternative existe néanmoins, pour laquelle le détecteur CaLIPSO conserve tout son potentiel. En effet, le gain en efficacité, combiné à une résolution spatiale de l'ordre du millimètre, apporté par cette technologie pourrait être avantageux en imagerie pré-clinique (petit animal).

Une première application potentielle est actuellement à l'étude par nos collaborateurs de l'Université de Münster. Il s'agit de l'imagerie corps entier du petit animal (la souris)

éveillé [6.6]. En effet, pour permettre une imagerie optimale sans mouvement dans une fenêtre d'acquisition de quelques minutes à quelques heures, les animaux sont généralement anesthésiés. Cependant, l'anesthésie influence fortement les voies moléculaires à tous les niveaux : cellules, tissus et organes. De ce fait, les résultats peuvent être fortement biaisés. L'imagerie TEP du corps entier d'animaux éveillés permettra donc de mesurer de manière non biaisée les processus moléculaires dynamiques et la fonction des organes *in vivo*.

Une seconde application envisagée est l'imagerie simultanée de plusieurs petits animaux. Dans notre cas, il s'agirait typiquement de six rats dont le volume serait proche de celui d'une tête d'homme. Cela permettrait notamment d'injecter le radiotracer simultanément aux différents animaux et ainsi d'étudier le phénomène ciblé en s'affranchissant des biais inévitables lorsque les animaux sont imagés les uns après les autres. De plus, la plupart des études pré-cliniques nécessitent un grand nombre d'animaux pour obtenir des résultats statistiquement significatifs. Une technique d'imagerie simultanée de plusieurs animaux permet de minimiser le nombre total d'images requises. Ce serait donc un avantage en termes de réduction des coûts, de gain de temps et de limitation du volume de données pour le stockage et le traitement.

Dans ces deux cas, la haute résolution spatiale et le gain en efficacité apporté par le détecteur CaLIPSO représentent un avantage prometteur pour l'imagerie pré-clinique.

3 Perspectives

3.1 Collaboration BOLD-PET

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre 5, une collaboration avec l'Institut für Kernphysik et l'European Institute for Molecular Imaging de l'Université de Münster en Allemagne a démarré au cours de l'année 2017. L'objectif de cette collaboration est de poursuivre le développement d'un détecteur à base de TMBi pour la lecture des charges et de la lumière Cherenkov pour l'imagerie TEP. Dans le cadre de cette collaboration, l'équipe CaLIPSO basée à l'IRFU au CEA Saclay a pour mission de poursuivre le développement du détecteur optique, ainsi que de l'électronique de lecture du signal en charge (ASIC IDeF-X HD). Une équipe du Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire (LAL) à Orsay a en charge le développement de l'électronique de lecture rapide du signal optique. Pour finir, les équipes de l'Université de Münster poursuivront les manipulations effectuées pendant cette thèse. Leur objectif est le développement du détecteur de charge. Une étape préliminaire est la détermination de la cause de la désintégration explosive du

TMBi, avant de poursuivre la mesure des paramètres de détection du TMBi. Une étude du potentiel d'utilisation du TMPb comme milieu de détection pour l'imagerie TEP est également envisagée.

3.2 Projet ClearMind

Le projet ClearMind est né du développement du détecteur optique de CaLIPSO. Il s'inscrit dans le cadre du "Défi 10 ps" qui permet d'entrevoir des applications d'imagerie ultra-rapide permettant d'acquérir une image en temps réel sans recourir à la reconstruction tomographique. Pour cela, ClearMind propose [6.7] :

- (i) d'améliorer l'efficacité de collection de lumière dans un cristal à haut numéro atomique et haute densité par le dépôt d'une couche photoélectrique directement sur la face de sortie du cristal scintillant,
- (ii) d'encapsuler ce cristal avec un MCP-PMT densément pixelisé,
- (iii) d'exploiter la carte des photoélectrons produits à la surface du cristal pour reconstruire la position d'interaction du photon au moyen d'estimateurs statistiques robustes,
- (iv) d'exploiter l'émission de lumière Cherenkov, qui est un phénomène à faible rendement mais très rapide, afin d'améliorer la résolution en temps du détecteur.

Le cristal retenu pour ce projet est le tungstate de plomb (PbWO_4). Il possède une haute densité ($8,3 \text{ g/cm}^3$) et un coefficient d'absorption photoélectrique de $0,0586 \text{ cm}^2/\text{g}$ à 511 keV [6.8] grâce à son numéro atomique élevé. C'est un scintillateur et un radiateur Cherenkov. Cette double production de lumière permettra d'atteindre une excellente résolution en temps, une mesure de l'énergie déposée et une reconstruction de la position d'interaction des photons dans un cristal monolithique.

Bibliographie

- [1] W.F. Schmidt. The basic properties of liquid xenon as related to its application in radiation detectors. Dans *Technique and Application of Xenon detectors*, pages 1–16. World Scientific, 2002.
- [2] J.P. Jay-Gerin, T. Goulet, I. Billard. On the correlation between electron mobility, free-ion yield, and electron thermalization distance in nonpolar dielectric liquids. *Can. J. Chem.*, 71(3):287–293, 1993.

- [3] O. Gevin, O. Lemaire, F. Lugiez *et al.* Imaging X-ray detector front-end with high dynamic range : IDeF-X HD. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 695:415–419, 2012.
- [4] E. Ramos. *Démonstrateur optique CaLIPSO pour l'imagerie TEP clinique et préclinique*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 2015.
- [5] G.F. Knoll. Chapter 2 : Radiation interactions. Dans *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, troisième édition, 2000.
- [6] J. Rasch. Improvement of PET-images of freely-moving mice by registration of short-time reconstructions. Rapport de licence, Université de Münster, 2013.
- [7] D. Yvon, V. Sharyy. Detector of high-energy photons. Brevet FR1759065. Septembre 2017.
- [8] M.J. Berger, J.H. Hubbell, S.M. Seltzer *et al.* XCOM : Photon Cross Section Database (version 1.5). <http://physics.nist.gov/xcom> [consulté le 14/02/2019]. National Institute of Standards and Technology, 2010.

Chambre d'ionisation avec grille de Frisch

Lorsqu'un photon interagit dans la chambre d'ionisation, il ionise le milieu et cède une partie ou l'intégralité de son énergie à un électron. Celui-ci perd à son tour cette énergie par ionisations (ou excitations) au cours de collisions successives. La charge totale générée dans la chambre d'ionisation est proportionnelle à l'énergie déposée. Pour mesurer cette énergie, la charge induite par le déplacement des électrons et des ions doit être mesurée. Cependant, nous avons vu dans le chapitre 2 que mesurer la contribution des ions à la charge totale implique l'utilisation de constantes de temps d'intégration du signal très longues (de l'ordre de la milliseconde à la seconde selon le champ électrique appliqué et la distance entre les électrodes). Dans ce cas, l'utilisation de la chambre d'ionisation doit être restreinte à de très faibles taux d'interaction pour éviter l'empilement. D'un autre côté, si on ne mesure que la contribution des électrons à la charge induite totale, la réponse de la chambre d'ionisation sera plus rapide, mais pour une énergie déposée identique, la charge mesurée dépendra de la position d'interaction.

Frisch (1944) [A.1] a proposé d'affranchir le signal induit sur l'anode de la dépendance avec la position d'interaction grâce à l'utilisation d'une grille. Le principe de la grille de Frisch consiste à créer deux zones au sein de la chambre d'ionisation :

- une zone réservée à l'interaction du rayonnement avec le milieu de détection,
- une zone dans laquelle le signal est induit sur l'anode.

1 Principe de fonctionnement

Lorsqu'un photon interagit avec le milieu de détection et crée une paire électron-ion dans la zone entre la cathode et la grille, seules les charges se déplaçant vers l'anode (les électrons) et traversant la grille contribuent significativement au signal d'anode. Lorsqu'elles se déplacent entre la cathode et la grille, les charges n'induisent pas ou peu de signal sur l'anode. Par conséquent, la contribution des ions positifs à la charge totale induite sur l'anode est éliminée. On dit que le champ des ions positifs est écranté. D'autre part, les électrons créés dans la zone d'interaction traversent la même distance de la grille à l'anode. La dépendance du signal d'anode avec la position z_0 d'interaction est donc également éliminée et la charge Q_A induite sur l'anode vaut :

$$Q_A(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < \frac{z_0-d}{v_e}, \\ -e \frac{v_e}{d} t & \text{pour } \frac{z_0-d}{v_e} < t < \frac{z_0}{v'_e}, \\ -e & \text{pour } t > \frac{z_0}{v'_e}, \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

avec d la distance entre la grille de Frisch et l'anode,
 $(z_0 - d)/v_e$ le temps nécessaire pour que l'électron atteigne la grille de Frisch,
 z_0/v'_e le temps nécessaire pour que l'électron atteigne l'anode[†].

La charge totale induite lorsque l'électron a atteint l'anode est $-e$, ainsi la proportionnalité entre la charge totale générée dans la chambre et l'amplitude de la charge induite est maintenue, bien que la charge ne soit induite que par les électrons. En revanche, si une paire électron-ion est générée entre la grille et l'anode, alors le signal est dépendant de la position d'interaction z_0 comme dans le cas d'une chambre d'ionisation sans grille de Frisch.

2 Inefficacité de la grille de Frisch

En réalité, la grille de Frisch n'est pas parfaite. Tout d'abord, la grille elle-même peut collecter les électrons mobiles et mener à une diminution du signal mesuré. Buneman *et al.* (1949) [A.2] ont défini une condition minimale sur les potentiels appliqués en fonction des propriétés géométriques de la chambre et de la grille pour minimiser cet effet :

$$\frac{V_A - V_G}{V_G - V_C} \geq \frac{d + d\rho + 2l\rho}{a - a\rho - 2l\rho}, \quad (\text{A.2})$$

†. La vitesse de dérive de l'électron n'est pas la même dans les deux zones : $v_e = \mu E$.

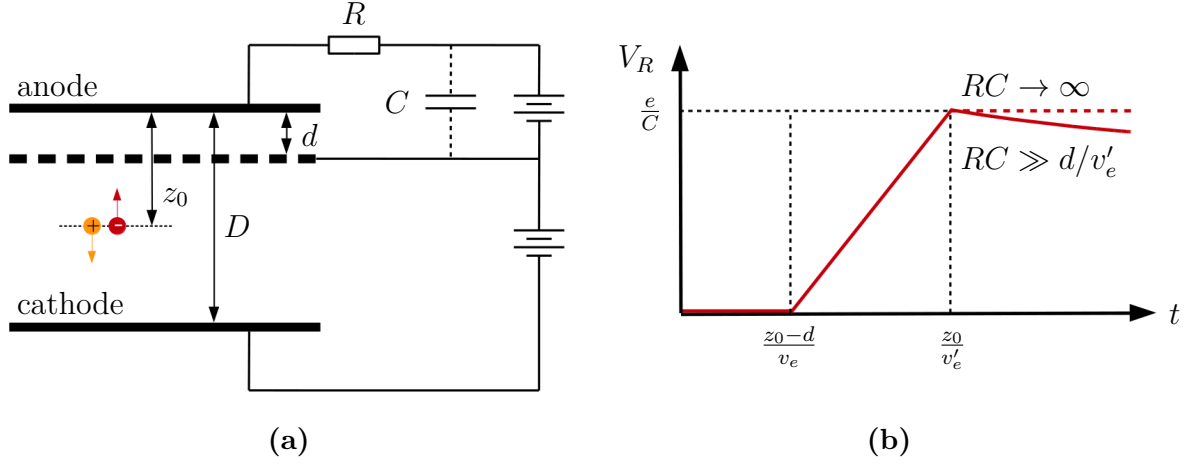


Figure A.1 – Schéma d’une chambre d’ionisation à plaques parallèles avec grille de Frisch (a). Variation en fonction du temps de la tension mesurée V_R (b) : l’amplitude du signal ne dépend pas de la position d’interaction z_0 .

avec :

$$l = \frac{\delta}{2\pi} \left(\frac{\rho^2}{4} - \log \rho \right) \quad \text{et} \quad \rho = \frac{2\pi r}{\delta},$$

avec $V_A - V_G$ la différence de potentiel entre l’anode et la grille,
 $V_G - V_C$ la différence de potentiel entre la grille et la cathode,
 d la distance entre la grille et l’anode,
 δ la distance entre deux fils de la grille,
 r le rayon d’un fil de la grille,
 $a = D - d$ la distance entre la cathode et la grille.

Les dimensions de la grille et les potentiels appliqués aux trois électrodes sont donc optimisés pour minimiser la collection des électrons par la grille, mais ils doivent également maximiser l’effet d’écran de la grille.

En effet, l’efficacité d’effet d’écran de la grille n’est pas parfaite non plus. Buneman *et al.* ont exprimé cette inefficacité comme la mesure dans laquelle la charge induite sur l’anode est dépendante du champ électrique en z_0 . L’hypothèse de départ suppose que la proportion d’électrons collectés sur l’anode est égale à la proportion de lignes de champs par unité de surface E_A qui traversent la grille. Ils ont ainsi défini l’inefficacité de grille σ par :

$$\sigma = \frac{dE_A}{dE_{z_0}} \quad \text{pour} \quad V_A - V_G = \text{constante.} \quad (\text{A.3})$$

Les calculs développés dans la référence [A.2] mènent à une expression de l’inefficacité σ

de la grille ne dépendant que des propriétés géométriques de la chambre et de la grille :

$$\sigma = \frac{l}{d+l} \simeq \frac{l}{d}. \quad (\text{A.4})$$

Göök *et al.* (2012) [A.3] ont utilisé le théorème de Shockley-Ramo pour décrire l'influence de l'inefficacité de la grille de Frisch sur le signal d'anode. Ils ont montré que le signal d'anode peut être décomposé en deux parties : l'une due à la dérive des électrons dans la zone de collection de charge (fonctionnement idéal), l'autre due à la dérive des électrons dans la zone d'interaction (due à l'inefficacité de grille). Lorsqu'ils dérivent entre la cathode et la grille, les électrons induisent une charge sur l'anode proportionnelle à la charge induite sur la cathode et à l'inefficacité de grille σ . Ainsi la charge corrigée induite sur l'anode Q_A^* peut être écrite :

$$Q_A^*(t) = \frac{Q_A(t) + \sigma Q_C(t)}{1 - \sigma}. \quad (\text{A.5})$$

La facteur $(1 - \sigma)$ permet d'obtenir une charge totale induite sur l'anode égale à $-e$. Seule l'influence causée par la dérive des électrons entre la cathode et la grille est considérée. En réalité, les électrons en dérivant entre la grille et l'anode induisent également un faible signal sur la cathode. Cependant, cet effet est négligeable dans la mesure où $D \gg d$. En approximant au premier ordre l'équation A.5, on obtient un signal d'anode corrigé :

$$Q_A^* = |Q_A| + \sigma (|Q_A| - |Q_C|) = e \left[1 - \sigma^2 \left(1 - \frac{z_0}{D} \right) \right]. \quad (\text{A.6})$$

On obtient alors une légère dépendance du signal d'anode avec la position d'interaction z_0 proportionnelle à σ^2 . Cette correction, proposée par Göök *et al.*, a été validée expérimentalement par Al-Adili *et al.* (2012) [A.4].

Cette approche dite *additive* s'oppose à une autre proposition de correction, dite *soustractive*. Celle-ci part du principe que tant que les électrons n'ont pas atteint la grille, la relation entre les charges induites sur l'anode et la cathode est :

$$-Q_A(t) = \sigma Q_C(t). \quad (\text{A.7})$$

Cette charge induite peut alors être considérée comme un *offset* à la charge totale induite sur l'anode, menant à la correction :

$$Q_A^* = |Q_A| - \sigma |Q_C|. \quad (\text{A.8})$$

Une correction valide doit donner des résultats identiques quelque soit la grille utilisée et son inefficacité σ . Cependant, il a été montré que l'application de la correction soustractive conduit à des résultats contradictoires dépendants de la grille utilisée. Seule l'approche additive conduit à une charge corrigée cohérente indépendante de la grille [A.4].

Bibliographie

- [1] O.R. Frisch. Isotope analysis of uranium samples by means of their alpha-ray groups. Brit. Atom. Energy Project, BR-49 (non publié), 1944.
- [2] O. Bunemann, T.E. Cranshaw, J.A. Harvey. Design of grid ionization chambers. *Can. J. Res.*, 27(5):191–206, 1949.
- [3] A. Göök, F.J. Hamsch, A. Oberstedt *et al.* Application of the Shockley–Ramo theorem on the grid inefficiency of Frisch grid ionization chambers. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 664(1):289–293, 2012.
- [4] A. Al-Adili, F.J. Hamsch, R. Bencardino *et al.* Ambiguities in the grid-inefficiency correction for Frisch-grid ionization chambers. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 673:116–121, 2012.

ANNEXE B

Pression de vapeur saturante des liquides

Nous avons vu dans le chapitre 4 que pour transférer les liquides d'un réservoir à un autre, nous utilisons les propriétés de l'équilibre diphasique liquide-vapeur. Lorsqu'un liquide est introduit dans un récipient fermé sous vide, il est en équilibre avec sa phase vapeur. La pression dans l'enceinte est alors égale à la pression de vapeur saturante. Lorsque nous effectuons un transfert, nous chauffons le réservoir de départ. Il y a alors ébullition de la phase liquide jusqu'à ce que la pression ait atteint la pression de vapeur saturante correspondant à la température de chauffage. Nous refroidissons également le réservoir de départ de sorte que la phase gazeuse se condense, jusqu'à ce que la pression dans l'enceinte atteigne la pression de vapeur saturante correspondant à la température de refroidissement. Il y a alors transfert de vapeur, et donc à terme de liquide, du réservoir chaud vers le réservoir froid. En fin de transfert, la pression résiduelle est égale à la pression de vapeur saturante correspondant à la température du réservoir froid.

Pour contrôler nos transferts, nous devons connaître la pression de vapeur saturante des liquides en fonction de la température à laquelle nous chauffons ou refroidissons les réservoirs. Elle peut être obtenue grâce à l'équation d'Antoine :

$$\log_{10}(P_{\text{sat}}) = A - \frac{B}{C + T}, \quad (\text{B.1})$$

avec P_{sat} la pression de vapeur saturante du liquide,
 A, B, C les coefficients d'Antoine,
 T la température.

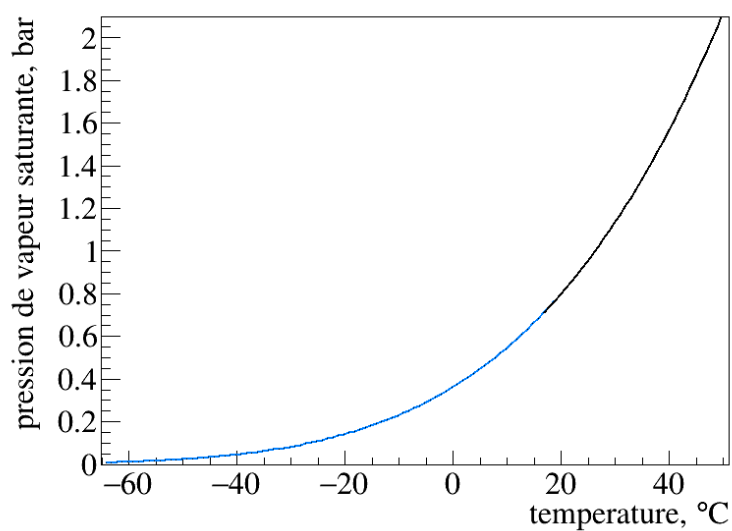
Il s'agit d'une formule empirique dont les coefficients sont obtenus par ajustement à des

données expérimentales. Ils ne sont donc valables que pour un intervalle de température précis. Pour le TMSi, plusieurs coefficients d'Antoine correspondant à différents intervalles de température peuvent être trouvés dans la référence [B.1]. Dans le cas du TMBi, nous avons trouvé deux références proposant des coefficients d'Antoine pour des intervalles de températures différents [B.1, B.2].

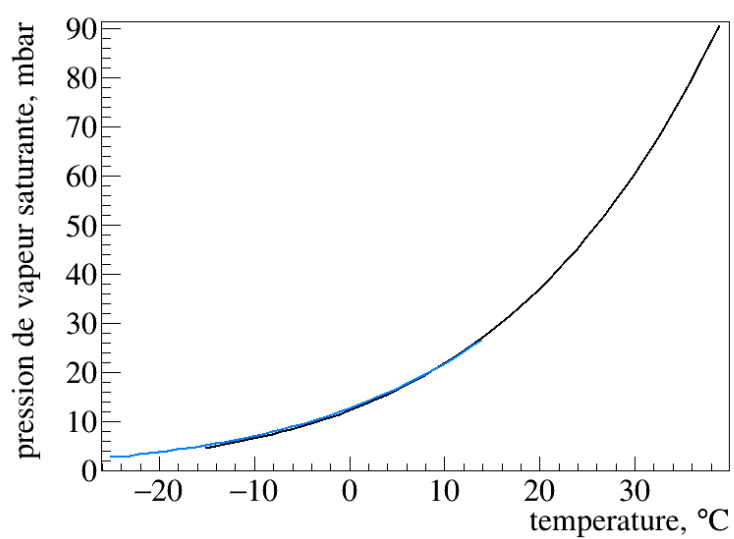
Nous avons représenté les pressions de vapeur saturantes obtenues à partir de ces paramètres sur la figure B.1. On peut remarquer que la pression de vapeur saturante du TMBi est beaucoup plus faible que celle du TMSi. La conséquence est qu'en appliquant la même différence de température entre deux réservoirs lors d'un transfert, la différence de pression sera plus importante dans le cas du TMSi. Par exemple, en chauffant le réservoir de départ à 30° et en refroidissant le réservoir d'arrivée à -20°, la différence de pression entre les réservoirs dans le cas du TMSi sera proche de 1 bar. Dans le cas du TMBi, elle ne sera que de l'ordre de 60 mbar. La dynamique d'un transfert, aux mêmes températures, est donc plus rapide dans le cas du TMSi. Pour ralentir le transfert et rallonger le temps de contact du TMSi en phase vapeur avec les tamis moléculaires, il convient donc d'appliquer une faible différence de température entre les réservoirs de départ et d'arrivée.

Bibliographie

- [1] R.M. Stephenson, S. Malanowski. Properties of organometallic compounds. Dans *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*. Elsevier, 1987.
- [2] P. Morávek, M. Fulem, J. Pangrác *et al.* Vapor pressures of dimethylcadmium, trimethylbismuth, and tris (dimethylamino) antimony. *Fluid Phase Equilibria*, 360:106–110, 2013.



(a) TMSi



(b) TMBi

Figure B.1 – Pression de vapeur saturante du TMSi (a) et du TMBi (b) en fonction de la température. Pour chacune des figures, deux équations d'Antoine correspondant à deux intervalles de température différents sont représentés (en bleu et en noir).

Titre : Chambre d'ionisation liquide détecteur de photons γ pour l'imagerie TEP

Mots clés : Physique des détecteurs, Chambre d'ionisation, Détecteur liquide, Triméthylbismuth, Tomographie par émission de positrons

Résumé : CaLIPSO est un concept de détecteur de photons pour la Tomographie par Émission de Positrons dédiée au cerveau. Il s'agit d'une technique d'imagerie médicale reposant sur la détection en coïncidence de deux photons de 511 keV. Pour la première fois, le triméthylbismuth liquide est utilisé comme milieu de détection. Chaque photon de 511 keV libère un électron primaire qui émet des photons Cherenkov et ionise le milieu. CaLIPSO fonctionne sur le principe d'une chambre à projection temporelle et détecte à la fois la lumière Cherenkov et le signal de charge. Le nombre total de charges libérées étant proportionnel à l'énergie déposée par le photon incident, nous avons pu mesurer le rendement de production de charge du triméthylbismuth. Pour cela, nous avons développé un système d'ultra-purification du liquide associé à un système de mesure bas bruit du courant

induit par une source de photons γ avec une précision <5 fA pour un champ électrique allant jusqu'à 7 kV/cm. Le tétraméthylsilane a été utilisé comme liquide de référence pour valider la mesure. Nous avons obtenu un rendement de production de charge du triméthylbismuth inférieur d'un facteur 6 aux valeurs typiques des liquides diélectriques similaires. Des calculs de chimie quantique sur atomes lourds ont permis de montrer que ce comportement est dû à la géométrie de la molécule de triméthylbismuth. L'atome de bismuth se comporte comme un centre de capture des électrons qui induit un mécanisme de recombinaison supplémentaire des électrons près de leurs cations parents. Enfin, afin de vérifier cette hypothèse et de quantifier la mobilité des charges dans les liquides, nous avons développé un système de mesure d'impulsions de charge individuelles qui a été validé avec succès avec le tétraméthylsilane.

Title : Liquid ionization chamber detector of γ photons for PET imaging

Keywords : Detector physics, Ionization chamber, Liquid detector, Trimethylbismuth, Positron emission tomography

Abstract : CaLIPSO is a photon detector concept designed for dedicated brain Positron Emission Tomography. It is a medical imaging technique based on the coincidence detection of two 511-keV photons. For the first time, the liquid trimethylbismuth is used as sensitive medium. Each 511-keV photon releases a primary electron that triggers a Cherenkov radiation and ionizes the medium. CaLIPSO operates as a time projection chamber and detects both Cherenkov light and charge signal. As the total number of released charges is proportional to the energy deposited by the initial photon, we were able to measure the charge production yield (or free ion yield) of the trimethylbismuth. To this end, we developed a purification bench associated with a low-noise measurement system for the current induced by a

γ -ray source with a precision <5 fA for an electric field up to 7 kV/cm. The tetramethylsilane was used as a benchmark liquid to validate the measurement. We obtained a free ion yield of trimethylbismuth 6 times lower than the typical values for similar dielectric liquids. Quantum chemistry computations on heavy atoms shown that this behavior is due to the geometry of the trimethylbismuth molecule. The bismuth atom acts as an electron trapping center which induces an additional recombination mechanism of the electrons near their parent cations. Finally, in order to verify this hypothesis and to quantify the mobility of charges in liquids, we developed an individual charge pulses measurement system which has been successfully validated with tetramethylsilane.

